

Mößbauereffekt- und
Magnetisierungsmessungen
in Eu- Sn- Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Michael Loewenhaupt
aus Berlin - Wilmersdorf

- Juli 1972 -



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Mößbauereffekt- und Magnetisierungsmessungen in Eu- Sn- Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Michael Loewenhaupt
aus Berlin - Wilmersdorf

- Juli 1972 -



1. Gutachter: Prof. Dr. S. Hüfner

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Recknagel

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 22. August 1972

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	1
I. Einleitung	2
II. Meßmethoden und Auswertung	6
III. Experimentelle Ergebnisse für $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$	11
IV. Experimentelle Ergebnisse für $\text{Eu}-(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$	22
V. Diskussion	27
Literaturverzeichnis	41
Tabellen	
Abbildungen	

ZUSAMMENFASSUNG

Am intermetallischen System $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ wurden für den Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 1$ Mößbauereffekt- und Magnetisierungsmessungen vorgenommen. Die magnetischen Eigenschaften des Systems werden nur durch das Europium bestimmt. Im gesamten Konzentrationsbereich besitzt das System die gleiche Kristallstruktur und ordnet antiferromagnetisch. Die Konzentrationsabhängigkeit der paramagnetischen Curietemperatur, der Ordnungstemperatur und der Hyperfeinfelder am Zinn und Europium wird im Rahmen der RKKY-Theorie diskutiert.

Für die Verbindungen $\text{Eu}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ und $\text{Eu}(\text{Si}_2, \text{Ge}_2)$ wird über die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder am Zinn und Europium und Magnetisierungsmessungen berichtet.

I. EINLEITUNG

Die Verbindungen der Seltenen Erden mit diamagnetischen Partnern besitzen ideale Voraussetzungen zur Untersuchung der festkörperphysikalischen Eigenschaften von lokalisierten magnetischen Momenten insbesondere in metallischer Umgebung. Diese Momente werden von den 4f-Elektronen erzeugt, wobei die Anzahl der 4f-Elektronen (0 bis 14 von La bis Lu) entsprechend den Hund'schen Regeln den elektronischen Grundzustand des Atoms bestimmt. Wegen der geringen räumlichen Ausdehnung der 4f-Wellenfunktionen (etwa 10 - 15% des Gitterabstands, dies zeigen z.B. Rechnungen von (FrW 62) und auch Experimente von (Moo 72)) werden die 4f-Elektronen nur wenig durch unterschiedliche chemische Umgebungen beeinflusst. Im Festkörper zeigen daher die Seltenen Erden i.a. das gleiche magnetische Verhalten wie als freie Ionen.

Aus der Vielzahl der intermetallischen Verbindungen der Seltenen Erden (Tay 71) wurden die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen von Eu mit Elementen der IV-Hauptgruppe (insbesondere Sn, aber auch Si, Ge und Pb) aus folgenden Gründen ausgewählt:

1. Sowohl im Eu als auch im Sn finden sich Isotope mit einfach zu messenden Mößbauerübergängen, deren kernphysikalische Größen schon gut bekannt sind.
2. Das zweiwertige Europium mit halbgefüllter 4f-Schale

($4f^7$) besitzt einen $^8S_{7/2}$ -Grundzustand mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung. Da also reiner Spinmagnetismus vorliegt, spielen Kristallfeldeffekte und Beiträge vom Bahnmoment zum Hyperfeinfeld und zum elektrischen Feldgradienten hier keine Rolle.

3. Man kann leicht magnetische Verdünnungen herstellen, indem man Eu^{2+} durch Yb^{2+} ersetzt, das 14 4f-Elektronen im nichtmagnetischen Grundzustand 1S_0 besitzt. Alle anderen elektronischen Eigenschaften werden dabei nicht oder nur geringfügig verändert.
4. Die Elemente der IV-Hauptgruppe verhalten sich diamagnetisch, liefern also keinen Beitrag zum magnetischen Moment.

Im Folgenden soll zunächst kurz über die Aussagen berichtet werden, die aus den Daten der hier angewandten Meßmethoden über die untersuchten Verbindungen gewonnen werden können.

Die Müßbauereffektmessungen geben Auskunft über folgende Größen (gemessen am Kernort):

- a. das Hyperfeinfeld H_{HFS} (aus der magnetischen Aufspaltung)
- b. den elektrischen Feldgradienten q (aus der Quadrupolaufspaltung)
- c. die Änderung der s-Elektronendichte $\Delta|\psi_s(0)|^2$ (aus der Isomerieverschiebung relativ zur Quelle).

Für das Hyperfeinfeld am Eu^{2+} in metallischer Umgebung⁺⁾
kann man schreiben (Hüf 67):

$$H_{\text{HFS}} = H_{\text{CP}} + H_{\text{CE}}^{\text{S}} + H_{\text{CE}}^{\text{N}} \quad (\text{am Eu})$$

Wegen der fehlenden Bahnanteile wird dieses Feld nur durch Fermikontaktwechselwirkung von spinpolarisierten s-Elektronen mit dem Kernmoment erzeugt. Man unterscheidet dabei:

- a. den Beitrag des "freien" Eu^{2+} -Ions (H_{CP}), der durch Corepolarisation und relativistische Effekte hervorgerufen wird (Dun 71) und von der chemischen Umgebung nur gering beeinflusst wird;
- b. den Beitrag der Leitungselektronen (H_{CE}), die entweder durch den 4f-Spin des Mößbaueratoms selbst (H_{CE}^{S}) oder durch die 4f-Spins der Nachbaratome (H_{CE}^{N}) polarisiert werden.

Das Hyperfeinfeld am Sn wird hingegen nur von den s-Elektronen erzeugt, die durch die magnetische Umgebung polarisiert werden.

$$H_{\text{HFS}} = H_{\text{CE}}^{\text{N}} \quad (\text{am Sn})$$

⁺⁾ Da in allen bekannten Fällen H_{CP} den größten Beitrag zum Hyperfeinfeld am Eu^{2+} liefert und negativ ist, wird für alle in dieser Arbeit vorkommenden Felder am Europium das negative Vorzeichen angenommen. Eine Messung des Vorzeichens durch Anlegen eines äußeren Feldes wurde nicht durchgeführt.

Mit der Formel für die Fermikontaktwechselwirkung

$$H_{\text{HFS}} = \frac{16\pi}{3} \mu_B |\psi_s(0)|^2 \cdot P_e$$

führt die Diskussion der Hyperfeinfelder jeweils auf die Größe der Polarisierung P_e der Leitungselektronen an den jeweiligen Kernorten. Dieser mikroskopischen Untersuchung mit Hilfe des Mößbauereffekts steht die makroskopische Betrachtung der Festkörpereigenschaften mittels Magnetisierungsmessungen gegenüber. In dieser Arbeit soll versucht werden, die Ergebnisse sowohl der mikroskopischen als auch der makroskopischen Messungen auf der Grundlage eines einheitlichen Modells zu erklären. Für die intermetallischen Verbindungen der Seltenen Erden bietet sich wegen der eingangs schon erwähnten geringen Ausdehnung der 4f-Wellenfunktionen eine indirekte Wechselwirkung der Eu-Spins über die Leitungselektronen an. Die mit den Namen Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida verknüpfte RKKY-Theorie liefert eine langreichweitige, mit dem Abstand vom Aufspin oszillierende Polarisierung der Leitungselektronen, die einerseits die oben erwähnten Beiträge zum Hyperfeinfeld liefert und andererseits im Rahmen der Molekularfeldtheorie für die magnetischen Eigenschaften des untersuchten Systems verantwortlich ist.

In den folgenden Kapiteln II bis IV wird zunächst über die Meßmethoden und deren Auswertung und dann über Ergebnisse der Messungen am System $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ und den intermetallischen Verbindungen von Eu mit Si, Ge und Sn berichtet. In Kapitel V wird über die Grundzüge der RKKY-Theorie referiert und versucht, die gewonnenen Meßergebnisse im Rahmen dieser Theorie zu erklären.

II. MESSMETHODEN UND AUSWERTUNG

Die Mößbauereffektmessungen wurden an der 21.6 keV-Linie des ^{151}Eu , der 23.9 keV-Linie des ^{119}Sn und der 84.3 keV-Linie des ^{170}Yb durchgeführt. Als Quellen dienten: ^{151}Sm in Sm_2O_3 , $^{119\text{m}}\text{Sn}$ in BaSnO_3 und ^{170}Tm in TmAl_2 . Die ersten beiden Quellen wurden von NEN Chemicals, Dreieichenhain, bezogen, die letztere von Herrn Dr. Henning, Physik-Department der TU München, zur Verfügung gestellt. Die kernphysikalischen Daten der oben genannten Mößbauerübergänge sind in den Tabellen 1 - 3 zusammengestellt.

Die Experimente wurden in Transmission mit der dafür üblichen Meßanordnung durchgeführt. Die Quelle wurde mittels eines elektromagnetischen Antriebs (Kan 64) mit sinusförmiger Geschwindigkeitsverteilung bewegt. Die Referenzspannung dazu lieferte mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-4} ein digitaler Sinusgenerator. Bei einer Frequenz von 20 - 25 Hz betrug die maximale Abweichung der wahren Quellbewegung vom Sollsignal 1 - 2%. Die synchron zum Referenzsignal aus dem Sinusgenerator kommenden Start- und Fortschaltimpulse für wahlweise 256, 515 oder 1024 Kanäle für den Vielkanalanalysator (Laben Correlatron 1024 und Geoscience) erlaubten eine exakte Zuordnung von Kanal und Geschwindigkeitsintervall. Als Detektoren für die γ -Strahlung dienten NaJ(Tl)-Szintillatoren, deren Auflösungsvermögen ausreichte, um mit einem Einkanalanalysator die gewünschten Mößbauerlinien auszublenden. Bei den Sn-Messungen sorgte eine 25 μ dicke Pd-Folie zwischen Absorber und

Detektor dafür, daß die nicht erwünschte K_{α} -Röntgenstrahlung des Sn um den Faktor 7 stärker geschwächt wurde als die Mößbauerstrahlung. Geschwindigkeitseichungen der Antriebe wurden im allgemeinen vor und nach jeder längeren Meßreihe durchgeführt. Dazu wurde die bekannte Hyperfeinaufspaltung der 14.4 keV-Linie des ^{57}Fe (Quelle: ^{57}Co in Pd-Matrix) im Fe-Metall (PrH 62) und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (KiS 60) benutzt.

Zur Durchführung der Messungen bei tiefen Temperaturen wurden He-Kryostaten benutzt. Dabei waren entweder Quelle und Absorber auf 4.2 K (bzw. 77.4 K) oder nur der Absorber auf 4.2 K (77.4 K) und die Quelle auf Raumtemperatur (einfacher Badkryostat und Badkryostat mit Kühlfinger). Temperaturen von 1.5 bis 4.2 K konnten durch Abpumpen des flüssigen Heliums in diesen Kryostaten ebenfalls erreicht werden. Für die beiden Messungen bei tiefsten Temperaturen (Absorber auf 12 bzw. 100 mK, Quelle auf 1 K) wurde ein He^3He^4 -Refrigerator der Firma SHE, San Diego, benutzt. Die Absorberrtemperaturen konnten dabei sowohl aus Messungen mit einem Kohlewiderstand als auch aus den Mößbauerspektren selbst bestimmt werden (KaK 70).

Für die temperaturabhängigen Messungen zwischen 4.2 K und Raumtemperatur wurde ein im Institut gebauter Durchflußkryostat benutzt. Die Temperatur wurde bei konstanter Saugleistung durch eine variable Durchflußmenge geregelt (Thermoelement, elektronischer Regelkreis, Grobventil und Bypass mit Magnetventil) und mit einem zuvor geeichten Kohlewiderstand

und Platinwiderstand, je nach Temperaturbereich, direkt am Absorber gemessen.

Die Mößbauerspektren wurden nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen mit einem Rechenprogramm durch eine Summe von Lorentzlinien gleicher Halbwertsbreite Γ angepaßt. Die Lage der Lorentzlinien wurde aus den in Tabelle 4 angegebenen Formeln für die Energien der Hyperfeinübergänge berechnet. Die darin gemachten Voraussetzungen (magnetische Aufspaltung $\gg$ Quadrupolaufspaltung) treffen für alle Eu-Spektren und einige Sn-Spektren zu. Für die Fälle, in denen die magnetische Dipolwechselwirkung jedoch nicht wesentlich größer als die elektrische Quadrupolwechselwirkung ist und die Richtungen von Magnetfeld und elektrischem Feldgradienten einen Winkel θ zueinander bilden, wurde zur Berechnung der Energieeigenwerte das Diagonalisierungsprogramm von Kündig (Kün 67) benutzt und in das Fitprogramm eingebaut.

Die Magnetisierungsmessungen wurden an einem FONER-Magnetometer (Fon 56, Fon 59) der Firma PAR, Mod. 150A, durchgeführt. Zur Kalibrierung der Magnetisierung wurde ein von PAR mitgelieferter 90 mg Ni-Zylinder benutzt. Das externe Magnetfeld wurde durch einen supraleitenden Magneten mit max. 50 kOe erzeugt und durch Messung des durch die Spule fließenden Stroms auf 1% bestimmt.

Die Proben temperatur konnte durch einen in den Badkryostaten eingebauten Verdampferkryostaten von 1.5 bis 300 K variiert

werden. Die Messung der Proben­temperatur erfolgte über den ganzen Temperaturbereich durch eine geeichte GaAs-Diode, die in unmittelbarer Nähe der Probe angebracht war.

Aus den Magnetisierungsmessungen wurden folgende Größen bestimmt: die Ordnungstemperatur T_N bzw. T_C , die paramagnetische Curietemperatur θ_p und die Curiekonstante C_{Mol} . Alle Größen werden in Einheiten des nicht­rationalen cgs-Systems (Gauß-System) angegeben. Die Magnetisierung σ wird entweder in $[\mu_B]$ (mittleres magnetisches Moment pro Formeleinheit; so beträgt z.B. die Sättigungsmagnetisierung für ein Eu^{2+} pro Formeleinheit $7\mu_B$) oder in $[\text{emu}/\text{Mol}]$ angegeben, wobei sich die letztere Angabe auf die Magnetisierung pro Anzahl der Mole der gesamten Probe bezieht. Bei den antiferromagnetischen Proben wurden die Néeltemperaturen aus der Lage des Maximums der Magnetisierung σ bei kleinen äußeren Feldern bestimmt. Im paramagnetischen Bereich zeigten die Proben Curie-Weiß-Verhalten. Die Konstanten θ_p und C_{Mol} wurden entsprechend der Gleichung

$$\chi_{Mol} = \frac{\sigma_{Mol}}{H} = \frac{C_{Mol}}{T - \theta_p}$$

aus der Anpassung der Meßpunkte für $T_N < T \leq 200 \text{ K}$ bestimmt. In der Hochtemperaturnäherung der Molekularfeldtheorie ergibt sich für die Curiekonstanten

$$C_{Mol} = \frac{L \cdot p_{eff}^2}{3k_B}$$

wobei L = Loschmidtzahl

k_B = Boltzmannkonstante

$p_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ = effektives magnetisches Moment .

Für die freien Ionenwerte ergibt sich

$$C_{Mol}(Eu^{2+}, ^8S_{7/2}) = 7.82 \frac{emu \cdot K}{Mol} \text{ und } p_{eff} = 7.94\mu_B$$

$$C_{Mol}(Yb^{3+}, ^2F_{7/2}) = 2.56 \frac{emu \cdot K}{Mol} \text{ und } p_{eff} = 4.54\mu_B$$

Die Röntgenbeugungsdiagramme wurden mit einem Philips Röntgenspektrometer unter Verwendung der Cu K_α -Linie bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Die Probenanalysen zur Bestimmung der Eu-, Yb- und Sn-Anteile wurden mit einem Atom-Absorptions-Spektrophotometer von Perkin-Elmer durchgeführt.

III. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE FÜR $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Probenreihe $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ ($0 \leq x \leq 100$ Mol%) wurden 99.9% reines Eu-Metall und 99.9% reines Yb-Metall der Firma Rasmus, Hamburg und 99.999% reines Sn-Metall der Firma Degussa, Hanau, verwendet. Zunächst wurde jeweils das Eu und Yb unter Argonatmosphäre in einem Lichtbogenofen mit wassergekühlter Cu-Platte 2 - 3 mal getrennt durchgeschmolzen, so daß man metallisch glänzende, kugelförmige Stücke erhielt. Dann wurden entsprechende Mengen Eu und Yb zusammengeschmolzen und zur Homogenisierung mehrere Male umgeschmolzen. Zum Schluß wurden die stöchiometrischen Verhältnisse von $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}$ und Sn zusammengeschmolzen. Die Reaktion unter Bildung von $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ verläuft dabei exotherm. Man erhielt Proben ellipsoider Form mit metallisch glänzender Oberfläche (Gesamtgewicht etwa 2 g).

Für die Mößbauerexperimente wurden Teile der Proben mit einem Diamantmörser zerkleinert, auf Tesafilm geklebt und auf dem Tesafilm breitgewalzt. Die Massenbelegung der Absorber betrug dann $30 - 50 \text{ mg/cm}^2$. Für die Magnetisierungsmessungen wurden aus den Proben mit einem Seitenschneider Stücke von $70 - 120 \text{ mg}$ herausgeschnitten.

Sowohl EuSn_3 als auch YbSn_3 besitzen die kubisch flächenzentrierte AuCu_3 -Gitterstruktur (HaR 65). Dabei werden die Flächenmitten nur von Sn-Atomen, die Quaderecken nur von Eu bzw. Yb-Atomen besetzt. Die Gitterkonstanten von EuSn_3 und YbSn_3

unterscheiden sich nur um $0.043 \text{ \AA}$ ($\approx 1.3\%$). Der Verlauf der Gitterkonstanten a_0 mit der Eu-Konzentration ist in Abb. 1 dargestellt: a_0 wächst innerhalb der Meßgenauigkeit linear mit der Eu-Konzentration an.

In den Röntgenbeugungsdiagrammen treten neben den fcc-Linien noch schwache Linien auf, die geringen Anteilen von β -Sn zuzuordnen sind. Hier konnte ebenso wie bei (ShD 70) für (Ce, Pr, Nd)- Sn_3 eine Zunahme der β -Sn-Anteile sowohl in den Mößbauerspektren als auch bei den Röntgenaufnahmen beim Älterwerden der Probe, insbesondere bei öfterem Abkühlen auf Heliumtemperatur und Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur, beobachtet werden. Dies wurde in den Sn-Mößbauerspektren durch eine zusätzliche Linie mit $\text{IS} = +2.55 \text{ mm/s}$ berücksichtigt. In entsprechendem Maße wie die Zunahme der β -Sn-Verunreinigung machte sich auch bei älteren Proben in den Eu-Spektren eine zusätzliche Linie bemerkbar, die wegen ihrer geringen Isomeriewerschiebung (kleiner als 0.5 mm/s gegen die Sm_2O_3 -Quelle) einer 3-wertigen Europium-Verunreinigung zugeschrieben werden kann. Auch dies wurde jeweils bei der Auswertung der Mößbauer-Spektren berücksichtigt.

Die Magnetisierungsmessungen bestätigten die Annahme, daß die magnetischen Eigenschaften der Reihe $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ allein durch die Eu-Konzentration bestimmt wurden. Die Curiekonstanten (bezogen auf ein Mol der Gesamtprobenmenge) (s. Abb. 2) sind proportional zur Eu-Konzentration, wobei sich das Eu innerhalb der Meßgenauigkeit wie ein freies Ion mit dem Grundzustand $^8\text{S}_{7/2}$ verhält.

Reine YbSn_3 -Proben zeigten ein schwach paramagnetisches Verhalten. Die Anpassung der Magnetisierungskurven in äußeren Feldern von 1, 5 und 10 kOe im Temperaturbereich von 2 bis 50 K an den Ausdruck

$$\chi = \frac{C}{T} + \chi_0$$

ergab $\chi_0 = 4(2) \cdot 10^{-4} \text{ emu/Mol}$

und $C = 0.008 \frac{\text{emu} \cdot \text{K}}{\text{Mol}} = f_1 \cdot C(\text{Eu}^{2+}) + f_2 \cdot C(\text{Yb}^{3+})$

Eine Analyse der Probe mit dem Atom-Absorptions-Photometer ergab einen Gewichtsanteil von $1.2 \cdot 10^{-4}$ Eu im YbSn_3 . Dies rührt offensichtlich von entsprechenden Eu-Verunreinigungen im Yb-Metall her.

Damit ergibt sich

$$f_1 = 5 \cdot 10^{-4} \quad \text{bzw.} \quad f_1 \cdot C(\text{Eu}^{2+}) = 0.004 \frac{\text{emu} \cdot \text{K}}{\text{Mol}}$$

Schreibt man den restlichen Anteil in der Curiekonstanten 3-wertigem Yb zu, so erhält man mit

$$f_2 \cdot C(\text{Yb}^{3+}) = 0.004 \frac{\text{emu} \cdot \text{K}}{\text{Mol}} + f_2 = \frac{(\text{Yb}^{3+})}{(\text{Yb}^{2+})} = 2\%$$

Dies gilt für Messungen, die einen Tag nach der Herstellung der Probe gemacht wurden. Magnetisierungsmessungen an 5 und 10 Monate alten YbSn_3 -Proben ergaben einen wesentlich höheren

temperaturabhängigen paramagnetischen Anteil, der einem Verhältnis $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ von 7 bzw. 20% entspricht. Mit dem Altern der Proben findet also eine Umwandlung von Yb^{2+} in Yb^{3+} statt, analog zu der in den Mößbauerspektren beobachteten Umwandlung von Eu^{2+} in Eu^{3+} in EuSn_3 .

Die Abhängigkeit der Néeltemperaturen T_N und der paramagnetischen Curietemperaturen Θ_p von der Eu-Konzentration für die ganze Reihe $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ zeigt Abb. 3. In erster Näherung lassen sich die gemessenen Größen als Funktion von x folgendermaßen darstellen

$$T_N = x \cdot 38 \text{ K}$$

$$\Theta_p = -x \cdot 60 \text{ K}$$

Dieser lineare Zusammenhang bis zu kleinen Eu-Konzentrationen deutet auf eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Eu-Spins hin. Ferner ist wegen der stets negativen paramagnetischen Curietemperaturen die magnetische Ordnung im gesamten Konzentrationsbereich antiferromagnetisch.

Aus den Magnetisierungsmessungen ergibt sich also:

1. Die Curiekonstanten, Néeltemperaturen und paramagnetischen Curietemperaturen werden nur bestimmt durch die Eu-Konzentration x :

$$\begin{pmatrix} C_{\text{Mol}} \\ T_N \\ \Theta_P \end{pmatrix} = x \cdot \begin{pmatrix} C_{\text{Mol}}(\text{Eu}^{2+}) \\ T_N(\text{EuSn}_3) \\ \Theta_P(\text{EuSn}_3) \end{pmatrix} = x \cdot \begin{pmatrix} 7.82 \frac{\text{emu} \cdot \text{K}}{\text{Mol}} \\ 38 \text{ K} \\ -60 \text{ K} \end{pmatrix}$$

2. Die magnetische Ordnung ist wegen der negativen paramagnetischen Curietemperaturen antiferromagnetisch für alle x .

Zum besseren Verständnis der Mößbauereffektmessungen an $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ sollen zunächst die Messungen für EuSn_3 erörtert werden.

Die Mößbauerspektren von Eu und Sn in EuSn_3 bei Heliumtemperatur (Abb. 4 und Tabelle 5) zeigen, daß

- alle Eu-Kerne das gleiche Hyperfeinfeld sehen
- 1/3 der Sn-Kerne ein großes Hyperfeinfeld von 162 kOe und 2/3 der Sn-Kerne ein wesentlich kleineres Feld von max. 30 kOe sehen.

Dies läßt weitere Schlüsse auf die Spin-Struktur zu, denn die Existenz zweier magnetisch inäquivalenter Sn-Plätze schließt eine antiferromagnetische Ordnung erster Art (Abb. 5a) aus, sondern verlangt eine wie in Abb. 5b oder 5c gezeigte Spinstruktur. Eine genauere Analyse der Spektren unter Berücksichtigung der Winkel zwischen Hyperfeinfeld und elektrischem Feldgradienten sowie des endlichen Feldes am 2. Sn-Platz ergibt die in Abb. 5d gezeigte Spinstruktur, die im wesentlichen derjenigen von Abb. 5c gleicht.

Während auf den Eu-Plätzen wegen der kubischen Symmetrie der elektrische Feldgradient q verschwindet, ergibt sich für die Sn-Plätze wegen der $(4/m2/m2/m)$ -Punktsymmetrie ein endlicher axialsymmetrischer Feldgradient, wenn Eu und Sn verschiedene Wertigkeiten besitzen. Im Punktionenmodell mit homogen über das Gitter verteilten Leitungselektronen erhält man (BoB 67)

$$a_o^3 q_{\text{Latt}} = -16.465 \cdot Z_{\text{Sn}} - 17.045 \cdot Z_{\text{Eu}} + (3Z_{\text{Sn}} + Z_{\text{Eu}}) \frac{8\pi}{3}$$

Für die Quadrupolaufspaltung ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} e^2 q Q &= \frac{1}{4} e^2 q_{\text{Latt}} (1 - \gamma_{\infty}) Q \\ &= -0.09 \text{ mm/s} \end{aligned}$$

wenn man für die Wertigkeiten $Z_{\text{Sn}} = +4$, $Z_{\text{Eu}} = +2$, das Quadrupolmoment des $3/2$ -Niveaus vom Sn $Q = -0.08b$ und $\gamma_{\infty} = -15$ ((HeT 62), berechnet für In) annimmt. Berechnete und gemessene Quadrupolaufspaltung (-0.09 bzw. $+0.45$ mm/s) unterscheiden sich sowohl im Vorzeichen als auch im Betrag (Faktor 5).

Diese Diskrepanz findet sich auch in anderen (Seltene-Erd)- Sn_3 -Verbindungen ((ShD 70): positives q für NdSn_3 , negatives q für PrSn_3 , Betrag der Quadrupolaufspaltung etwa 20% größer als für EuSn_3). Dies deutet darauf hin, daß die wirkliche Leitungselektronenstruktur wesentlich von einer homogenen Ladungsverteilung abweicht.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder am Eu und Sn in EuSn_3 (Abb. 6 bis 8) zeigen, daß

1. $H(T, \text{Eu})/H(0, \text{Eu}) = H(T, \text{Sn})/H(0, \text{Sn})$
d.h. die Felder am Eu und Sn zeigen das gleiche Temperaturverhalten; die Kopplungskonstante zwischen Sn und Eu zur Übertragung der Hyperfeinfelder ist also temperaturunabhängig.
2. $H(T, \text{Eu bzw. Sn})$ folgt nur in sehr grober Näherung einer Brillouin-Funktion für $J = S = 7/2$.
3. Im Temperaturbereich $(T_N - 5\text{K}) \leq T \leq T_N$ erhält man "anormale" Spektren, die
 - a. mit einem einfachen Relaxationsmodell von Wickman (Wic 66) nicht zu erklären sind,
 - b. grob durch Überlagerung einer Einzellinie (paramagnetischer Anteil) und eines magnetisch aufgespaltenen Spektrums (magnetisch geordneter Anteil) angepaßt werden können, wobei in dem beobachteten Temperaturbereich der paramagnetische Anteil linear mit der Temperatur anwächst.
4. Aus der Extrapolation der $H(T)$ -Kurve für $H \rightarrow 0$ ergibt sich $T_N = 38\text{ K}$. Dieser Wert stimmt mit der aus den Magnetisierungsmessungen gefundenen Ordnungstemperatur überein. Die magnetische Ordnung macht sich jedoch schon bei

$T = 39$ K durch eine Linienverbreiterung bemerkbar. Oberhalb 39 K bis Zimmertemperatur zeigen die Spektren am Sn und Eu, im Gegensatz zu den Messungen von Kanakar et al. (KaR 67) bei 90 K am Sn jedoch keine magnetische Aufspaltung. Mit Ausnahme möglicher Relaxationseffekte in unmittelbarer Nähe der Ordnungstemperatur zeigten alle in dieser Arbeit untersuchten Proben "normales" Verhalten im geordneten und ungeordneten Temperaturbereich. Die Deutung der bei 90 K magnetisch aufgespaltenen Spektren von Kanakar et al. durch paramagnetische Relaxation der Eu-Spins kann daher nicht durch diese Messungen bestätigt werden.

Nun soll die Abhängigkeit der Hyperfeinfelder (extrapoliert für $T = 0$ K) von der Eu-Konzentration in der Reihe $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ untersucht werden. Für die Proben mit $50 \leq x \leq 100\%$ waren wegen der höheren Ordnungstemperaturen die Felder bei 4.2 K schon in der Sättigung, während für $x = 10, 20$ und 25% die Messungen bei tieferen Temperaturen (1.7 K) durchgeführt und die Felder entsprechend der Temperaturabhängigkeit (Abb. 7) korrigiert werden mußten. Um eine sichere Extrapolation für geringe Eu-Konzentrationen sicherzustellen, wurden noch Messungen mit $x = 5\%$ in einem He^3He^4 -Refrigerator bei $T = 100$ mK und $T = 10 - 15$ mK gemacht (Abb. 10). Die Hyperfeinfelder am Eu zeigen nur eine geringe x-Abhängigkeit (Abb. 9), d.h. der Beitrag der magnetischen Umgebung zum Feld ist nur sehr klein. Benutzt man die in der Einleitung beschriebene Unterteilung der Beiträge zum Hyperfeinfeld am Eu, so ergibt sich:

$$H(\text{Eu in EuSn}_3) = H_{\text{CP}} + H_{\text{CE}}^{\text{S}} + H_{\text{CE}}^{\text{N}} = -284(3) \text{ kOe}$$

$$H(\text{Eu in YbSn}_3) = H_{\text{CP}} + H_{\text{CE}}^{\text{S}} = -278(3) \text{ kOe}$$

Setzt man H_{CP} gleich dem Feld von Eu^{2+} in einem Isolator-
kristall (z.B. SrF_2), also $H_{\text{CP}} = -340(1) \text{ kOe}$ (Bab 72), so erhält
man

$$H_{\text{CE}}^{\text{S}} = +62(4) \text{ kOe}$$

$$H_{\text{CE}}^{\text{N}} = -6(6) \text{ kOe}$$

Im Gegensatz zum Hyperfeinfeld am Eu hängt das Feld am Sn
nur von der magnetischen Umgebung ab, jedoch ist eine Inter-
pretation der Spektren wegen der zwei inäquivalenten Sn-Plätze
recht kompliziert (Abb. 11). Daher soll im folgenden nur die
Abhängigkeit des großen Feldes (Sn-Platz I) von der Umgebung
betrachtet werden. Man findet in erster Näherung eine lineare
Zunahme des Feldes mit der Eu-Konzentration. Die Zunahme
erfolgt jedoch nicht kontinuierlich, sondern diskret, was sich
z.B. bei dem Sn-Spektrum für $x = 75\%$ durch eine Überlagerung
mehrerer Felder bemerkbar macht, deren Ursache verschiedene
mikroskopische Umgebungen des Sn sind. Unter der Annahme, daß
der wesentliche Teil des Sn-Feldes von den nächsten Eu-Nachbarn
verursacht wird, ergeben sich für $x = 75\%$ unterschiedliche
Sn-Plätze mit 2, 3 oder 4 Eu-Nachbarn und entsprechenden Hyper-
feinfeldern. Spektren von Proben mit $85 \leq x \leq 100\%$ ließen
sich auf der Grundlage von SnI-Plätzen mit 3 und 4 Eu-Nachbarn
gut anpassen (Abb. 12). Dabei stimmten die bei statistischer

Verteilung von Eu- bzw. Yb-Atomen berechneten Wahrscheinlichkeiten für 3 und 4 Eu-Nachbarn des Sn mit den aus der Anpassung der Spektren gewonnenen Intensitätsverhältnissen gut überein. Geringe Abweichungen der so berechneten und den gemessenen Spektren für $x = 85\%$ ergaben sich aus der Vernachlässigung von Sn-Plätzen mit nur 2 Eu-Nachbarn. Insgesamt läßt sich das Hyperfeinfeld am SnI-Platz beschreiben durch

$$H(\text{SnI}) = (N_{\text{Eu}} \cdot 33 + x \cdot 30) \text{ kOe}$$

N_{Eu} = Anzahl der nächsten Eu-Nachbarn ($N_{\text{Eu}}(\text{max}) = 4$).

Im EuSn_3 ($x = 100\%$) setzt sich also das Feld am SnI-Platz von 162 kOe aus dem Beitrag der 4 nächsten Eu-Nachbarn mit $4 \cdot 33 = 132 \text{ kOe}$ ($\hat{=}$ 80% des Feldes) und dem Beitrag der restlichen weiter entfernten Eu-Atome mit 30 kOe ($\hat{=}$ 20%) zusammen.

Die Isomerieverschiebungen am Eu (Abb. 10 oben) und die Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen am Sn (Abb. 13) ändern sich nur unwesentlich mit der Eu-Konzentration.

Eine Messung am ^{170}Yb in $\text{Eu}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}\text{Sn}_3$ bei 4.2 K zeigt eine unaufgespaltene Linie mit $\Gamma = 5.0(5) \text{ mm/s}$ und $\text{IS} = -0.2(1) \text{ mm/s}$ gegen TmAl_2 , was die Zweiwertigkeit des Yb auch durch die Mößbauereffektmessungen bestätigt.

Für die mit EuSn_3 isostrukturelle Verbindung EuPb_3 (McG 67) ergab sich aus der Mößbauereffektmessung am ^{151}Eu bei 4.2 K:

$$H_{\text{eff}} = -240(5) \text{ kOe}$$

$$IS = -11.7(1) \text{ mm/s}$$

$$\Gamma = 2.6 \text{ mm/s}$$

Die Magnetisierungsmessungen zeigten eine antiferromagnetische Ordnung mit $T_N = 19(2) \text{ K}$, $\theta_p = -25(5) \text{ K}$ und $\sigma(50\text{kOe}, 4.2\text{K}) = 1.3\mu_B$.

IV. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE FÜR Eu-(Si,Ge,Sn)

Zur Probenherstellung wurden 99.9% reines Eu-Metall der Firma Rasmus und 99.999% reine Stücke Si, Ge und Sn der Firma Degussa verwendet. Zunächst wurde das Eu in einem Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre mehrere Male umgeschmolzen, bis sich saubere, metallisch glänzende Stücke ergaben. Diese wurden dann mit den entsprechenden Mengen Si, Ge oder Sn im Lichtbogenofen oder auch in einem Hochfrequenzofen auf Tantaliegeln zusammengeschmolzen. Es ergaben sich jeweils kristallin aussehende Proben, die mit einem Mörser leicht zu Pulver zerrieben werden konnten. Das Pulver wurde auf Tesa geklebt und für die Röntgenbeugungsaufnahmen und die Mößbauereffektmessungen genommen, während für die Magnetisierungsmessungen ganze Kristallstückchen (jedoch keine Einkristalle) verwendet wurden.

Aus der Literatur waren die Verbindungen EuSi , EuGe , EuSn (MeF 67), EuSi_2 (PeB 59); EuGe_2 (Gla 65) und EuSn_3 (s. Kapitel III) schon bekannt. Die 1:1-Verbindungen besitzen alle die CrB-Gitterstruktur. Abb. 14 zeigt davon die Einheitszelle und die Gitterkonstanten. Jedes (Si,Ge,Sn)-Atom ist von 7 etwa gleich weit entfernten Eu-Atomen und jedes Eu-Atom von 8 anderen Eu-Atomen umgeben. Die Abstände zwischen den Atomen vergrößern sich um etwa 5%, wenn man von EuSi zu EuSn geht. Die Eu-ärmeren Verbindungen EuSi_2 , EuGe_2 und EuSn_3 besitzen jeweils verschiedene Kristallstrukturen: EuSi_2 die tetragonale ThSi_2 -Struktur, EuGe_2 die trigonale EuGe_2 -Struktur und

EuSn_3 die flächenzentriert kubische AuCu_3 -Struktur.

Die Herstellung der 1:1-Proben durch einfaches Zusammenschmelzen der dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechenden Probenmengen wurde jedoch dadurch erschwert, daß sich mehrphasige Mischkristalle bildeten. Dies machte sich z.B. bei den Mößbauermessungen bei 4.2 K durch Spektren mit mehreren Hyperfeinfeldern bemerkbar. Auch die Röntgendiagramme zeigten neben den zur CrB-Struktur gehörigen Linien noch weitere Linien. Das Auftreten bzw. die Intensität dieser Linien konnte man durch verschiedene thermische Behandlung der 1:1-Proben beeinflussen, aber auch durch Einwiegen von nicht-stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangssubstanzen. Dabei ergab längeres Tempern jeweils Proben, die denjenigen mit geringeren Eu-Konzentrationen entsprachen.

Im folgenden sollen daher die Proben diskutiert werden, die unter gleichen Bedingungen im Lichtbogenofen (ohne Tempern) hergestellt wurden. Die stöchiometrischen Verhältnisse wurden dabei von 1.15:1 bis 1:3 variiert. Die besten Proben mit CrB-Struktur ergaben sich dabei für das Verhältnis 1.15:1 von Eu zu Si, Ge bzw. Sn.

Für das System Eu-Si treten für Proben im Bereich 1:1 bis 1:1.2 in den Röntgendiagrammen Linien auf, die keiner der bekannten Strukturen zugeschrieben werden können. Dominant treten diese Linien für die $\text{EuSi}_{1.2}$ -Probe auf. Magnetisierungs- und Mößbauereffekt-Messungen zeigen ebenfalls, daß es

sich dabei um eine eigene Phase handeln muß. Während $\text{Eu}_{1.15}\text{Si}$ und EuSi_2 bei $T = 77 \text{ K}$ nur eine nichtaufgespaltene Mößbauerlinie zeigen, findet sich für $\text{EuSi}_{1.2}$ eine magnetische Aufspaltung mit $H = -130(10) \text{ kOe}$. Die Ordnungstemperaturen von $\text{Eu}_{1.15}\text{Si}$ und EuSi_2 müssen also unter 77 K liegen, diejenigen von $\text{EuSi}_{1.2}$ jedoch über 77 K (Abb. 15). Dies zeigen auch die Magnetisierungsmessungen, wo sich Maxima in den $\sigma(T)$ -Kurven für $\text{Eu}_{1.15}\text{Si}$ und EuSi_2 bei 28 K und 55 K zeigen, während man bei $\text{EuSi}_{1.2}$ noch ein zusätzliches Maximum bei 105 K findet (Abb. 16).

Auch temperaturabhängige Mößbauermessungen an einer getempernten EuSi -Probe, die sowohl Anteile mit CrB - und auch mit $\text{EuSi}_{1.2}$ -Struktur enthielt, ließen sich durch Überlagerung zweier Hyperfeinfelder mit verschiedener Temperaturabhängigkeit erklären (Abb. 20). Dabei beginnt der $\text{EuSi}_{1.2}$ -Anteil bei 115 K zu ordnen, während der $\text{Eu}_{1.15}\text{Si}$ -Anteil mit CrB -Struktur bis 63 K unaufgespalten bleibt. Bei 77 K zeigt das Spektrum die Überlagerung einer Einzellinie und einer magnetischen Aufspaltung mit $H \approx -135(10) \text{ kOe}$, die derjenigen des $\text{EuSi}_{1.2}$ entspricht.

Für die restlichen Mischungsverhältnisse im Bereich von $1:1.33$ bis $1:3$ bildete sich dann im wesentlichen nur die EuSi_2 -Struktur. Eine für EuSi_2 von (PiB 59) vermutete Gitterumwandlung bei 123 K von tetragonalen zu orthorhombischer Struktur machte sich in den Mößbauer- und Magnetisierungsmessungen nicht bemerkbar. Die Mößbauer-Spektren am Eu in EuSi_2 zeigen bei

Zimmertemperatur und bei 77 K eine unaufgespaltene Linie mit gleicher Isomerieverschiebung wie das bei 4.2 K magnetisch aufgespaltene Spektrum.

Für die Systeme Eu-Ge und Eu-Sn traten bei den untersuchten Mischungsverhältnissen nur die schon oben erwähnten Verbindungen EuGe , EuGe_2 , EuSn und EuSn_3 auf. Die Ergebnisse der Mößbauereffekt- und Magnetisierungsmessungen sind in Abb. 17 und 18 und in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Im folgenden soll jedoch noch kurz auf einige Besonderheiten der Meßergebnisse hingewiesen werden:

1. Die $\sigma(H)$ -Kurve für $\text{Eu}_{1.15}\text{Ge}$ zeigt bis zu Temperaturen von etwa 30 K einen Sprung bei 9 kOe, der eine magnetische Umordnung andeutet. In der $\sigma(T)$ -Kurve bei konstanten Magnetfeldern zeigt sich ein Peak bei T_N , der besonders ausgeprägt für Felder von 5 - 9 kOe ist. Der Wert von T_N hängt jedoch etwas vom äußeren Feld ab. Extrapoliert man die so erhaltenen $T_N(H)$ für $H \rightarrow 0$, so stimmt diese Temperatur mit der aus den Mößbauermessungen erhaltenen Ordnungstemperatur überein. Für kleine Felder (~ 0.5 kOe) tritt jedoch neben dem nur noch schwach ausgeprägten Peak bei T_N noch ein breites Maximum bei $T \sim 25$ K auf.
2. Die $\sigma(H)$ -Kurve für $\text{Eu}_{1.15}\text{Sn}$ zeigt bis zu Temperaturen von etwa 25 K einen schwachen Knick bei Feldern, die wiederum von T abhängen (5 kOe für $T = 4.2$ K, 10 kOe für $T = 22$ K).

Die Lage der Maxima in der $\sigma(T)$ -Kurve hängt von den Feldern ab; es ergibt sich für $H \rightarrow 0$ ein Wert von T_N , der mit dem aus der Mößbauermessung bestimmten Wert innerhalb der Fehler übereinstimmt.

3. Die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder am Eu in EuSi, EuGe und EuSn und am Sn in EuSn folgt innerhalb der Meßgenauigkeit einer Brillouin-Funktion mit $S = 7/2$ (Abb. 19 für EuSn). Für die Verbindung EuSn gilt (ebenso wie für EuSn_3):

$$H(T, \text{Eu})/H(0, \text{Eu}) = H(T, \text{Sn})/H(0, \text{Sn})$$

d.h. es existiert eine temperaturunabhängige Kopplung zwischen dem Eu-Spin und dem Hyperfeinfeld am Sn.

4. Das Sn-Mößbauerspektrum für EuSn (Abb. 18) konnte nicht mit den nach Tabelle 4 berechneten Übergangsenergien angepaßt werden. Zur genauen Analyse mußte ein Winkel θ zwischen H und q zugelassen und das Diagonalisierungsprogramm von Kündig benutzt werden. Die Auswertung mehrerer Messungen von verschiedenen Proben ergab $\theta = 80(5)^\circ$.

Teile der Ergebnisse dieser Arbeit wurden in (LoH 69) veröffentlicht und auf den Frühjahrstagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Freudenstadt 1970 (CrH 70) und 1972 (LoK 72) vorgetragen.

V. DISKUSSION

Im Rahmen der RKKY-Theorie⁺⁾ sollen nun die in den vorigen Kapiteln dargestellten Meßergebnisse diskutiert werden. Mit dem Ansatz

$$\mathcal{H} = -\Gamma(\vec{k}, \vec{k}') \vec{s}_{4f} \cdot \vec{s}_{CE}$$

liefert die Theorie der Austauschwechselwirkung zwischen lokalisiertem 4f-Spin und Leitungselektronen (CE) nur dann einfache, geschlossene Ausdrücke, wenn einige wesentliche Vereinfachungen gemacht werden:

1. Die Leitungselektronen werden als "freies" Elektronengas (ohne Wechselwirkung der Elektronen untereinander) behandelt. Für ein parabolisches Band gilt dann:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

⁺⁾ Die in dieser Arbeit gebrauchten Formeln stammen im wesentlichen aus den Arbeiten von Yosida (Yos 57) und de Gennes (Gen 62). Wegen der in diesen Arbeiten unterschiedlichen Bezeichnungen der physikalischen Größen seien hier die sich entsprechenden Größen gegenübergestellt:

	Yosida	de Gennes	diese Arbeit
Austauschintegral	$2J(0)$	Γ	Γ
Anzahl der Leitungselektronen pro Atom	$\frac{2n}{N}$	Z	Z
RKKY-Funktion	$F(2k_F R)$	$-F(2k_F R)$	$F(2k_F R)$

und speziell auf der Fermikugel:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

$$a_0 k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

wobei E die kinetische Energie, $\vec{k}$ den Wellenvektor, m die Elektronenmasse, a_0 die Gitterkonstante und n die Anzahl der Leitungselektronen pro Elementarzelle bedeuten.

2. Das Austauschintegral $\Gamma(\vec{k}, \vec{k}')$ zwischen lokalisierten und freien Elektronen ist entweder

a. ganz unabhängig von $\vec{k}$ und $\vec{k}'$, den Wellenvektoren der freien Elektronen vor bzw. nach der Streuung am 4f-Spin :

$$\Gamma(\vec{k}, \vec{k}') = \Gamma = \text{const.}$$

Dies ist gleichbedeutend mit einer punktförmigen Wechselwirkung am Ort des lokalisierten Elektrons.

b. oder nur von dem Impulsübertrag $q = |\vec{k} - \vec{k}'|$ abhängig, und zwar in der Form

$$f(q) \cdot \Gamma(q) = \begin{cases} 2\Gamma^* & \text{für } q < 2k_F \\ 0 & \text{für } q > 2k_F \end{cases}$$

Dabei hat $f(q)$ die Bedeutung einer generalisierten

Suszeptibilitätsfunktion der Leitungselektronen.

Das Einführen eines Abschneideradius für das Austauschintegral im Impulsraum ist gleichbedeutend mit einer nicht mehr punktförmigen Wechselwirkung zwischen 4f-Spin und Leitungselektronen.

Die unterschiedlichen Annahmen 2a bzw. 2b sollen im folgenden dadurch kenntlich gemacht werden, daß die mit der Annahme 2b gewonnenen Ergebnisse mit einem (*) neben der Formel versehen werden.

Betrachtet man zunächst die Wechselwirkung eines einzelnen 4f-Spins mit den Leitungselektronen, so ergibt dies eine Polarisation der Leitungselektronen in der Umgebung des Spins:

$$P(R) = \frac{\rho_+ - \rho_-}{\rho_+ + \rho_-} = -\frac{9\pi \cdot Z}{2 \cdot E_F} \cdot \Gamma \cdot F(2k_F R) \cdot S_{4f}^Z$$

$$\text{bzw.} \quad P(R) = -9 \frac{Z}{E_F} \cdot \Gamma^* \cdot 2k_F R \cdot F(2k_F R) \cdot S_{4f}^Z \quad (*)$$

$$\text{mit } F(2k_F R) = [2k_F R \cdot \cos(2k_F R) - \sin(2k_F R)] / (2k_F R)^4$$

wobei F eine für große Abstände R mit $\cos(2k_F R) / (2k_F R)^3$ oszillierende und mit $1/R^3$ abfallende Funktion ist ("RKKY-Funktion"). Man sieht, daß sich die Annahmen 2a bzw. 2b nur durch einen unterschiedlichen Faktor ($9\pi/2$ bzw. 9) und durch eine etwas modifizierte Radialabhängigkeit ($F(2k_F R)$ bzw. $2k_F R \cdot F(2k_F R)$) bemerkbar machen.

Diese Polarisation der Leitungselektronen bewirkt nun andererseits beim Vorhandensein weiterer 4f-Spins im Festkörper eine indirekte Wechselwirkung, und zwar

- a. zwischen Aufspin und benachbarten Spins im Abstand

$$\mathcal{H}_{\text{Eu-Eu}_i} \sim \Gamma^2 \cdot \vec{S}_{\text{Eu}} \cdot \vec{S}_{\text{Eu}_i} \cdot F(2k_F R_i)$$

- b. zwischen dem magnetischen Moment eines Korns im Aufpunkt und den benachbarten Spins (A = Kopplungskonstante der Fermikontaktwechselwirkung)

$$\mathcal{H}_{\text{Kern-Eu}_i} \sim A \cdot \Gamma \cdot \vec{I}_{\text{Kern}} \cdot \vec{S}_{\text{Eu}_i} \cdot F(2k_F R_i)$$

- c. zwischen dem Kernmoment am Aufpunkt und den Kernmomenten der benachbarten Atome

$$\mathcal{H}_{\text{Kern-Kern}_i} \sim A^2 \cdot \vec{I}_{\text{Kern}} \cdot \vec{I}_{\text{Kern}_i} \cdot F(2k_F R_i)$$

Wegen der unterschiedlichen Größenordnung von A und Γ ($A/\Gamma \sim 10^{-3}$) trägt nur die Wechselwirkung a zur magnetischen Ordnung bei. Und zwar ergibt sich im Rahmen der Molekularfeldtheorie für die paramagnetische Curietemperatur

$$k_B \Theta_P = -\frac{3\pi}{4} \frac{Z^2}{E_F} \cdot \Gamma^2 S(S+1) \sum_{\text{Eu-Eu}_i} F(2k_F R_i) \quad \text{bzw.}$$

$$k_B \Theta_P = -\frac{3}{2} \frac{Z^2}{E_F} \cdot \Gamma^2 S(S+1) \sum_{\text{Eu-Eu}_i} 2k_F R_i^3 \cdot F(2k_F R_i) \quad (*)$$

Dabei ist die Summe von einem Eu-Aufspin aus über alle Gitterpunkte mit Eu-Atomen zu bilden. Positive Summen ergeben eine

antiferromagnetische, negative eine ferromagnetische Ordnung.

Für den Beitrag der magnetischen Umgebung zum Hyperfeinfeld (H_{CE}^N) ist die unter b beschriebene Wechselwirkung verantwortlich. Man erhält:

$$H_{CE}^N = -\frac{9\pi}{4} \frac{Z^2}{E_F} \frac{A \cdot \Gamma}{g_N \mu_N} |S^Z| \sum_i \cos \phi_i \cdot F(2k_F R_i)$$

und wenn man die Kopplungskonstante A mit Hilfe der temperaturunabhängigen Knightshift

$$K_O = \frac{3}{4} \frac{Z}{E_F} \frac{A}{g_N \mu_N} |\mu_B|$$

ersetzt, ergibt sich für das Hyperfeinfeld:

$$H_{CE}^N = -3\pi \cdot Z \cdot K_O \Gamma \frac{|S^Z|}{|\mu_B|} \sum_i \cos \phi_i \cdot F(2k_F R_i)$$

$$\text{bzw.} \quad H_{CE}^N = -6 \cdot Z \cdot K_O \Gamma \frac{|S^Z|}{|\mu_B|} \sum_i \cos \phi_i \cdot 2k_F R_i \cdot F(2k_F R_i) \quad (*)$$

Hierbei ist zu beachten, daß bei der Summation über die RKKY-Funktion die relative Orientierung des i-ten Spins zur Quantisierungsachse z am Aufpunkt durch den Faktor $\cos \phi_i$ berücksichtigt werden muß. Die Summation erfolgt dann wieder über alle Gitterplätze mit Eu-Atomen, wobei als Aufpunkt entweder ein Eu- oder Sn-Platz zu nehmen ist, je nachdem, ob man das Hyperfeinfeld am Eu oder Sn berechnen möchte.

Für ferromagnetische Ordnung sind die RKKY-Summen zur Berech-

nung der paramagnetischen Curietemperatur und des Hyperfeinfeldes am Eu identisch, da in diesem Fall $\cos\phi_i \equiv 1$. Für alle anderen magnetischen Ordnungen muß jedoch zwischen den RKKY-Summen zur Berechnung der Curietemperatur und denjenigen für das Hyperfeinfeld unterschieden werden.

Diese Überlegungen sollen nun für die intermetallische Verbindung EuSn_3 diskutiert werden. Zunächst soll die RKKY-Summe für die Curietemperatur berechnet werden. Dazu muß eine Annahme über die Größe des Fermiwellenvektors k_F gemacht werden, da das Argument der RKKY-Funktion sowohl von dem Atomabstand R_i , der durch die Gitterstruktur gegeben ist, als auch von k_F abhängt. Eine erste Abschätzung für k_F erhält man, wenn man annimmt, daß Eu und Sn die positiven Wertigkeiten 2 bzw. 4 besitzen und die überschüssigen Elektronen ein s-Band bilden. Das ergibt $n=14$ Leitungselektronen pro Elementarzelle bzw. einen mittleren Wert von $Z = 3.5$ CE/Atom. Mit der Gitterkonstanten $a_0 = 4.74$ und der Formel

$$a_0 k_F^0 = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

ergibt sich $k_F^0 = 1.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$.

Die Summation über die RKKY-Funktion wurde mit einem Eu-Atom als Aufpunkt über 13 magnetische Schalen durchgeführt und ergab einen negativen Wert, der in Zusammenhang mit der Formel für die paramagnetische Curietemperatur zu einem positiven θ_p ($\rightarrow$ Ferromagnetismus) führt. Wie in Kapitel III ausge-

führt wurde, besitzt EuSn_3 jedoch eine antiferromagnetische Ordnung mit negativem Θ_p . Die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie läßt sich überwinden, wenn man zunächst den Wert von k_F noch offen läßt, da die RKKY-Summen sehr stark von k_F abhängen. Diese Abhängigkeit ist in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt, und zwar oben für die normale RKKY-Funktion (Abb. 21) und darunter für die modifizierte RKKY(*)-Funktion (Abb. 22). Die Summationen wurden wiederum bis zur 13. magnetischen Schale durchgeführt. Die paramagnetischen Curietemperaturen ergeben sich aus der mit "F" bezeichneten Kurve mit offenen Kreisen, wobei positive Summen negative Θ_p ergeben. Die Bedingung, daß sich die experimentell gefundene antiferromagnetische Ordnung ergibt, wird für k_F -Werte zwischen 1.2 und $1.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ erfüllt. Dies entspricht Werten von etwa 60 bis 95% des anfangs abgeschätzten Betrages des "freien" k_F^0 Fermiwellenvektors. Der genaue Wert von k_F soll nun aus der Betrachtung der Hyperfeinfelder bestimmt werden: Die mit "AF" bezeichneten Kurven wurden unter Berücksichtigung der Spinstruktur von EuSn_3 berechnet und sind ein Maß für das Hyperfeinfeld am Eu (offene Dreiecke) und am Sn (volle Dreiecke). Für das Sn wurde ferner noch der Beitrag, der nur von den nächsten Eu-Nachbarn stammt, eingezeichnet (Kurve "nn"). Da sich aus den Mößbauereffektmessungen am Sn ergab, daß sich das Hyperfeinfeld zu 80% aus dem Beitrag der nächsten Eu-Nachbarn und zu 20% aus dem Beitrag der restlichen Eu-Nachbarn zusammensetzt, soll dies die zweite Bedingung für die Wahl des k_F -Wertes sein.

Man erhält dann (in den Abbildungen durch Doppelstriche gekennzeichnet) für den Fermiwellenvektor und der damit eng verknüpften Anzahl der Leitungselektronen pro Atom:

$$k_F = 1.425 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ und } Z = 2.6 \text{ CE/Atom} \quad (\text{Abb. 21})$$

$$k_F^* = 1.41 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ und } Z^* = 2.5 \text{ CE/Atom} \quad (\text{Abb. 22})$$

Dies bedeutet eine Reduktion des Fermiwellenvektors auf etwa 90% des "freien" k_F^0 -Wertes. Ähnliche Werte findet man auch in anderen intermetallischen Systemen: (BuF 67) für RE-Al₂ bzw. (BuO 72) für Gd-Verbindungen mit CsCl-Struktur.

Eine Analyse der temperaturabhängigen Knightshift-Messungen an den zu EuSn₃ isostrukturellen Systemen NdSn₃ und PrSn₃ ergab im Rahmen der RKKY-Theorie (BoB 67)

$$Z = 2.5 \text{ CE/Atom} \quad \text{und} \quad \Gamma = -0.2 \text{ eV}$$

und für die temperaturunabhängige Knightshift im YbSn₃ (gemessen am ¹¹⁹Sn)

$$K_O(\text{Sn}) = 0.31\%.$$

Nimmt man für den Eu-Platz in erster Näherung die gleiche Knightshift wie für den Sn-Platz an⁺⁾ , so erhält man mit den

⁺⁾ Knightshiftmessungen an Yb in YbSn₃ existieren nicht, jedoch am La und Sn in LaSn₃ (BoB 67): $K_O(\text{Sn}) = 0.64\%$ und $K_O(\text{La}) = 0.22\%$. Der verhältnismäßig kleine Wert am La

aus Abb. 21 und 22 ermittelten RKKY-Summen sowie den zu Anfang dieses Kapitels angegebenen Formeln für die paramagnetische Curietemperatur und die Hyperfeinfelder am Eu und Sn folgende Werte:

Eu Sn ₃	THEORIE		EXPERIMENT
	RKKY	(*)RKKY	Kapitel III
θ_p [K]	-51	-560	-60(5)
$H_{CE}^N(\text{Eu})$ [kOe]	-4	-113	-6(6)
$H_{CE}^N(\text{Sn})$ [kOe]	-54	-340	$\pm 162(2)$

Man sieht, daß sich für θ_p und $H_{CE}^N(\text{Eu})$ eine recht gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und der RKKY-Theorie ergibt, während der experimentelle Wert für $H_{CE}^N(\text{Sn})$ zwischen den mit der RKKY-Theorie und der modifizierten RKKY(*)-Theorie berechneten Werten liegt. Um den Faktor 10 zu große Werte liefert jedoch die modifizierte Theorie für θ_p und $H_{CE}^N(\text{Eu})$. Die Konzentrationsabhängigkeit sowohl der magnetischen Größen als auch der Hyperfeinfelder in $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ lassen sich mit beiden Modellen gleich gut erklären, da jeweils eine langreichweitige Wechselwirkung vorausgesetzt wird. Die oben gemachten quantitativen Aussagen sollten jedoch nicht überbewertet werden, da die Annahmen 1 und 2a bzw. 2b mit Sicherheit nicht zutreffen. Erst eine Berücksichtigung der wahren Bandstruktur

wird durch das zusätzliche d-Elektron verursacht, das beim Yb nicht vorhanden ist. Die Annahme $K_0(\text{Yb}) \approx K_0(\text{Sn})$ für YbSn_3 ist daher bis auf den Faktor 2 gerechtfertigt.

und eine Kenntnis der $(\vec{k}, \vec{k}')$ -Abhängigkeit des Austauschintegrals würden zu quantitativ genaueren Ergebnissen führen. Dies ist jedoch bei der derzeitigen, unvollständigen Kenntnis des untersuchten Systems $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ nicht möglich.

Ein Vergleich der Beiträge zum Hyperfeinfeld am Eu im intermetallischen System $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ und im Legierungssystem $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}$ (Hüf 67) läßt eine stärkere Reduktion der Beiträge der polarisierten Leitungselektronen (H_{CE}^{S} und H_{CE}^{N}) im intermetallischen System erkennen, als dies durch die Abnahme der Elektronendichte am Kernort zu erwarten wäre. Siehe dazu Abb. 23: die eingezeichnete Gerade würde einen linearen Zusammenhang zwischen Spindichte ($\rightarrow$ Feld) und Elektronendichte ($\rightarrow$ IS) der Leitungselektronen voraussetzen. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte liegen jedoch deutlich unterhalb der Geraden. Ähnliche Unterschiede finden sich auch für Messungen am Gd, das wie Eu einen $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand besitzt. Für das Gd-Metall wird $H_{\text{CE}}^{\text{S}} = +250(30) \text{ kOe}$ (ZMB 69) angegeben, während sich für Gd in intermetallischen Verbindungen mit CsCl-Struktur nur ein Wert von $H_{\text{CE}}^{\text{S}} = +70 \text{ kOe}$ (Opp 72) ergibt.

Viel größer wird die Einordnung der Daten aus den Mößbauer- und Magnetisierungsmessungen der anderen intermetallischen Eu-Verbindungen ausfallen, da diese erstens viel kompliziertere Gitterstrukturen besitzen und zweitens die genauen Spinstrukturen nicht bekannt sind. Eine Berechnung der RKKY-Summen war daher nicht möglich. Ferner wurden wegen des doch erheblichen Aufwands nicht die Felder am Eu in nichtmagnetischen

scher Umgebung gemessen, so daß eine Bestimmung der einzelnen Beiträge (H_{CP} , H_{CE}^S und H_{CE}^N) nicht möglich ist. Die Abhängigkeit des Gesamthyperfinfeldes von der Isomerieverschiebung im Eu (Abb. 23) zeigt keinen systematischen Zusammenhang, im Gegensatz zu dem von (WiN 66) vorgeschlagenen Modell. Es fällt auf, daß die Felder der meisten Verbindungen oberhalb der in Abb. 23 eingezeichneten Geraden liegen, was auf einen positiven Beitrag H_{CE}^N hindeutet. Dies wird noch klarer ersichtlich, wenn man die Hyperfeinfelder (unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Isomerieverschiebung) in Abhängigkeit von den paramagnetischen Curietemperaturen aufträgt (Abb. 24). Im Rahmen der RKKY-Theorie sollte sich ein linearer Zusammenhang ergeben, wenn man Unterschiede in den RKKY-Summen bei Berücksichtigung bzw. Nichtberücksichtigung der Spinstruktur vernachlässigen kann. Mit Ausnahme von EuSi_2 liegen alle Werte etwa auf einer Geraden, die für $\Theta_p = 0$ (dies bedeutet: kein Beitrag der magnetischen Umgebung) ein Feld von $H_O(\text{Eu}) = -240 \text{ kOe}$ ergibt. Interpretiert man dies als $H_O = H_{CP} + H_{CE}^S$ und setzt in erster Näherung für alle Verbindungen gleiche Werte von H_{CP} und H_{CE}^S voraus, so erhält man mit $H_{CP} = -340 \text{ kOe}$

$$H_{CE}^S = +100(20) \text{ kOe} \quad (\text{Mittelwert Abb. 24})$$

Dieser Wert wäre mit dem aus den Messungen am $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ -System direkt bestimmten Wert zu vergleichen:

$$H_{CE}^S = +62(4) \text{ kOe} \quad (\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3)$$

Zum Schluß sollen noch einmal die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit in wenigen Sätzen zusammengefaßt werden.

In den intermetallischen Verbindungen von Eu mit den Elementen der IV-Hauptgruppe werden die magnetischen Eigenschaften nur durch das zweiwertige Eu bestimmt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Néeltemperaturen, der paramagnetischen Curietemperaturen und der Hyperfeinfelder am Sn und Eu in der Reihe $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$ läßt sich durch die Wechselwirkung lokalisierter Eu-Momente mit den Leitungselektronen erklären. Die Ergebnisse sind mit der Annahme eines negativen Austauschintegrals verträglich. Ein Vergleich der experimentellen Werte für die Curietemperatur und die Hyperfeinfelder am Eu und Sn in EuSn_3 mit den im einfachen RKKY-Modell berechneten Werten ergibt eine recht gute Übereinstimmung, während das modifizierte RKKY(*)-Modell mit nichtpunktförmiger Wechselwirkung um den Faktor 10 zu große Werte liefert. Eine Analyse der verschiedenen Beiträge zum Hyperfeinfeld am Eu einerseits durch Messung des Feldes von Eu in YbSn_3 und andererseits durch einen Vergleich der Felder und der paramagnetischen Curietemperaturen in den anderen Eu-Verbindungen liefert für den Beitrag der Polarisation der Leitungselektronen durch den 4f-Spin des Mößbaueratoms selbst (H_{CE}^{S}) Werte von +62(4) kOe bzw. 100(20) kOe. Diese Werte sind um den Faktor 2 bis 3 kleiner als der entsprechende Wert für das Eu-Metall. In erster Näherung läßt sich dies durch die geringere s-Elektronendichte am Kern-

ort erklären, die sich aus der größeren negativen Isomerieverschiebung der intermetallischen Verbindungen gegenüber dem Metall ergibt.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder am Eu und am Sn für die Verbindungen EuSn_3 und EuSn ergab eine temperaturunabhängige Kopplungskonstante zur Übertragung der Hyperfeinfelder vom magnetischen Platz (Eu) auf den nichtmagnetischen Platz (Sn).

Für die Anregung zu dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. S. Hüfner zu besonderem Dank verpflichtet. Da der Beginn der Arbeit mit dem Aufbau des IV. Physikalischen Instituts zusammenfällt, möchte ich mich bei allen Mitarbeitern dieses Instituts für die hilfreiche Zusammenarbeit sehr herzlich bedanken.

Die ersten Mößbauereffekt- und Magnetisierungsmessungen wurden durch die Unterstützung seitens des Instituts für Technische Kernphysik und des II. Physikalischen Instituts der TH Darmstadt ermöglicht.

Die Rechenzeit zur Auswertung der Mößbauerspektren stellte das Rechenzentrum der FU Berlin zur Verfügung.

LITERATURVERZEICHNIS

- Bab 72 K. Baberschke
 Z. Physik 252, 65 (1972)
- BoB 67 F. Borsa, R.G. Barnes, and R.A. Reese
 phys. stat. sol. 19, 359 (1967)
- BoT 71 E. Both, G. Trumpy, and C. Djéga-Mariadassou
 Phys. Lett. 35A, 27 (1971)
- BuF 67 K.H.J. Buschow et al.
 phys. stat. sol. 24, 715 (1967)
- BuO 72 K.H.J. Buschow, A. Oppelt und E. Dormann
 phys. stat. sol. 50, 647 (1972)
- CrH 69 G. Crecelius und S. Hufner
 Phys. Lett. 30A, 124 (1969)
- CrH 70 G. Crecelius, S. Hufner und M. Loewenhaupt
 Vortrag auf der Frühjahrstagung der DPG,
 Freudenstadt, April 1970
- Dun 71 B.D. Dunlap in
 Mössbauer Effect Methodology 7 (1971)
- Fon 56 S. Foner
 Rev. Sci. Instr. 27, 548 (1956)

- Fon 59 S. Foner
Rev. Sci. Instr. 30, 548 (1959)
- FrW 62 A.J. Freeman and R.E. Watson
Phys. Rev. 127, 2058 (1962)
- Gen 62 P.G. de Gennes
J. Phys. Radium 23, 510 (1962)
- Gla 65 E.I. Gladyshevskii
Z. Strukt. Khim. SSSR 5, 568 (1965)
- GrG 71 N.N. Greenwood and T.C. Gibb
Mössbauer Spectroscopy, London 1971
- HaR 65 I.R. Harris and G.V. Raynor
J. Less-Common Metals 9, 7 (1965)
- HeT 62 R.R. Hewitt and T.T. Taylor
Phys. Rev. 125, 524 (1962)
- Hüf 67 S. Hüfner
Phys. Rev. Lett. 19, 1034 (1967)
- KaK 70 G.M. Kalvius, T.E. Katila, and O.V. Lounasmaa in
Mössbauer Effect Methodology 5, 231 (Gruverman,
Plenum Press 1970)
- Kan 64 E. Kankeleit
Rev. Sci. Instr. 35, 195 (1964)

- KaR 67 C.R. Kanakar, K.M. Rao, and V.U. Rao
11th Annual Nuclear and Solid State Physics
Symposium , Kampur, India (1967) 1
- KiS 60 O.C. Kistner and A.W. Sunyar
Phys. Rev. Lett. 4, 412 (1960)
- Kün 67 W. Kündig
Nucl. Instr. Meth. 48, 219 (1967)
- LoH 69 M. Loewenhaupt und S. Hüfner
Phys. Lett. 30A, 309 (1969)
- LoK 72 M. Loewenhaupt, G. Koopman, G. Crecelius und
S. Hüfner
Vortrag auf der Frühjahrstagung der DPG,
Freudenstadt, April 1972
- McG 67 O.D. McMasters and K.G. Gschneidner
J. Less-Common Metals 13, 193 (1967)
- MeF 67 F. Merlo and M.L. Fornasini
J. Less-Common Metals 13, 603 (1967)
- Moo 72 R.M. Moon et al.
Phys. Rev. 135, 997 (1972)
- NoB 71 I. Nowik, E.R. Bauminger, J. Hess, A. Mustachi,
and S. Ofer
Phys. Lett. 34A, 155 (1971)

- Nuc 69 Nuclear Data Tables 5 (1969)
- Opp 72 A. Oppelt
Dissertation, Darmstadt (1972)
- PeB 59 J.A. Perri, I. Binder, and B. Post
J. Phys. Chem. 63, 616 (1959)
- PiB 59 J.A. Perri, E. Banks, and B. Post
J. Phys. Chem. 63, 2073 (1959)
- PrH 62 R.S. Preston, S.S. Hannah, and I. Heberle
Phys. Rev. 128, 2207 (1962)
- ShD 70 G.K. Shenoy et al.
J. Appl. Phys. 41, 1317 (1970)
- ShM 69 I. Shidlovsky and I. Mayer
J. Phys. Chem. Sol. 30, 1207 (1969)
- Tay 71 K.N.R. Taylor
Adv. Phys. 20, 551 (1971)
- Wic 66 H.H. Wickman in
Mössbauer Effect Methodology 2 (1966)
- WiN 66 H.H. Wickman et al.
J. Appl. Phys. 37, 1246 (1966)

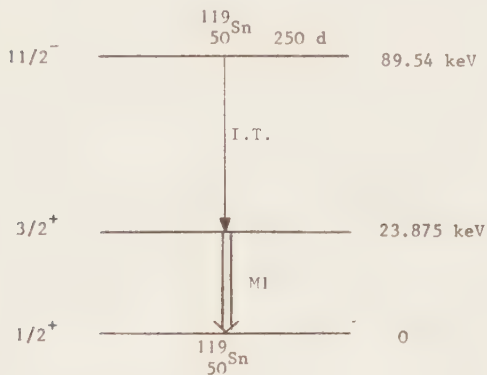
- Yos 57 K. Yosida
 Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- ZmB 69 H. Zmora, M. Blau, and S. Ofer
 Phys. Lett. 28A, 668 (1969)

TABELLEN

1. Kernphysikalische Mößbauerdaten für $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Messungen⁺.
2. Kernphysikalische Mößbauerdaten für ^{151}Eu -Messungen⁺.
3. Kernphysikalische Mößbauerdaten für ^{170}Yb -Messungen⁺.
4. Formeln zur Berechnung der Energien der Hyperfeinübergänge.
5. Ergebnisse der Mößbauereffektmessungen am ^{151}Eu und ^{119}Sn und der Magnetisierungsmessungen für EuSn_3 und EuSn .
6. Ergebnisse der Mößbauereffektmessungen am ^{151}Eu und der Magnetisierungsmessungen für die intermetallischen Verbindungen von Eu mit Si und Ge im Bereich 1.15:1 bis 1:3.

⁺ Wenn nicht anders vermerkt, finden sich die Literaturangaben für die Zahlenwerte der Tabellen 1 bis 3 bei (GrG 70).

TABELLE 1: Meßbauerdaten für ^{119}Sn -Messungen
 Relat. Isotopenhäufigkeit ^{119}Sn : 8.6%



$$\Gamma_{\text{nat}} = 0.626 \text{ mm/s} \quad T_{1/2} = 18.3 \text{ ns}$$

Quelle: BaSnO_3

Röntgenlinien: 25.04 + 25.27 keV

Filter: Pd-Folie (25 μ dick $\hat{=}$ 30 mg/cm^2) mit K-Kante bei 24.35 keV

$$\delta R/R = +3(1) \cdot 10^{-4}$$

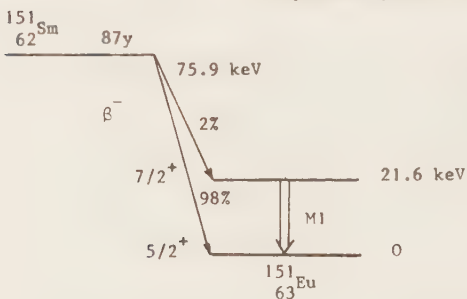
$$Q = -0.08 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$\mu_{\text{gr}} = -1.046 \text{ n.m.} \quad [\text{Nuc69}]$$

$$\begin{aligned} g_{\text{ex}}/g_{\text{gr}} = \mu_{\text{ex}}/3\mu_{\text{gr}} &= -0.2150(5) \quad [\text{NoB71}] & \mu_{\text{ex}} &= 0.675(2) \text{ n.m.} \\ & -0.2145(10) \quad \text{aus Spektren } \text{EuSn}_3 & &= 0.673(2) \text{ n.m.} \\ & -0.2193(10) \quad [\text{BoT71}] & &= 0.685(3)^+ \text{ n.m.} \end{aligned}$$

$$^+ \text{ mit } \mu_{\text{gr}} = -1.0411 \text{ n.m.}$$

TABELLE 2: Mößbauerdaten für ^{151}Eu -Messungen
 Relat. Isotopenhäufigkeit ^{151}Eu : 47.8%



$$\Gamma_{\text{nat}} = 1.36 \text{ mm/s} \quad T_{1/2} = 9.5 \text{ ns}$$

Quelle: Sm_2O_3 ($\Gamma_{\text{Quelle}} \sim 2\Gamma_{\text{nat}}$)

$$\delta R/R = +5(1) \cdot 10^{-4}$$

$$Q_{\text{ex}}/Q_{\text{gr}} = 1.30(5) \quad Q_{\text{gr}} = 1.16 \text{ barn}$$

$$\mu_{\text{gr}} = 3.464 \text{ n.m.} \quad [\text{Nuc69}]$$

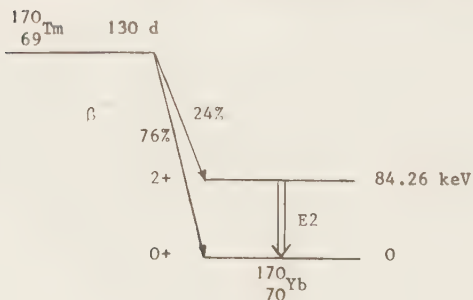
$$g_{\text{ex}}/g_{\text{gr}} = 0.5332(5) \quad [\text{CrH69}]$$

$$\mu_{\text{ex}} = 2.586(1) \text{ n.m.}$$

$$= 0.534(1) \text{ aus Spektren } \text{EuSn}_3$$

$$= 2.590(5) \text{ n.m.}$$

TABELLE 3: Mößbauerdaten für ^{170}Yb -Messungen
 Relat. Isotopenhäufigkeit: ^{170}Yb : 3.0%



$$\Gamma_{\text{nat}} = 2.1 \text{ mm/s}$$

$$T_{1/2} = 1.59 \text{ ns}$$

Quelle: TmAl_2

$$\mu_{\text{ex}} = 0.668(10) \text{ n.m.}$$

TABELLE 4

Für die Energien der Hyperfeinübergänge gilt, wenn die Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_{\text{MAGN}}$ und $\mathcal{H}_Q$ gleichzeitig diagonal sind (d.h. H_{eff} parallel zu q und der elektrische Feldgradient q rotationssymmetrisch zur Quantisierungsachse):

$$E_{\text{hf}} = E_0 + E_{\text{IS}} + E_{\text{MAGN}} + E_Q$$

wobei E_0 = Schwerpunktabstand zwischen angeregtem und Grundzustand

E_{IS} = Isomerieverschiebung zwischen Absorber A und Quelle Q

E_{MAGN} = Energieverschiebung durch magnetische Dipolwechselwirkung

E_Q = Energieverschiebung durch elektrische Quadrupolwechselwirkung

$$\text{und} \quad E_{\text{IS}} = \frac{4}{5} \pi e^2 Z R^2 \frac{\delta R}{R} \{ |\psi_s(0)|_A^2 - |\psi_s(0)|_Q^2 \}$$

$$E_{\text{MAGN}} = g_g \mu_K H_{\text{eff}} (m_g - g_a / g_g \cdot m_a)$$

$$E_Q = \frac{e^2 Q_g q}{4 I_g (2 I_g - 1)} \{ 3 m_g^2 - I_g (I_g - 1) \} - \frac{4 I_g (2 I_g - 1)}{4 I_a (2 I_a - 1)} \frac{Q_a}{Q_g} \{ 3 m_a^2 - I_a (I_a - 1) \}$$

dabei bedeuten die Indizes: a = angeregter Zustand

b = Grundzustand

H_{eff} = effektives Magnetfeld am Kernort

q = elektrischer Feldgradient am Kernort

g = g-Faktor

m = magnetische Quantenzahlen

Q = spektroskopisches Quadrupolmoment

μ_K = Kernmagneton

$\delta R/R$ = relative Kernradiusänderung

$|\psi_s(0)|^2$ = s-Elektronendichte am Kernort

Bilden H_{eff} und q einen Winkel Θ zueinander, ist aber $E_{\text{MAGN}} \gg E_Q$, so können die obigen Formel benutzt werden, wenn gesetzt wird

$$E'_Q = E_Q \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2}$$

TABELLE 5

		Mößbauereffekt-Messungen $^{151}\text{Eu}(Q : \text{Sm}_2\text{O}_3)$ $^{119\text{m}}\text{Sn}(Q : \text{BaSnO}_3)$					Magnetisierungsmessungen		
		$H_{\text{eff}} [\text{kOe}]$ $T = 4.2\text{K}$	$\frac{e^2qQ}{4} [\text{mm/s}]$	IS $[\text{mm/s}]$	$\Gamma [\text{mm/s}]$	$T_N [\text{K}]$	$T_{\text{PEAK}} [\text{K}]$	$\theta_p [\text{K}]$	$n [\mu_B]$ (50kOe, 4.2K)
EuSn ₃	Eu :	-284(3)	+0.00(5)	-11.00(5)	2.5(1)				
	Sn : Platz 1 ⁺ Platz 2 ⁺	+162(2) ± 30(5)	++	2.64(2)	1.2(1)	38.5(5)	38(1)	-60(5)	0.5
EuSn	Eu :	-215(3)	+0.0(1)	-12.0(1)	3.2(2)				
	Sn :	+ 87(2)	0.70(5) [†]	2.15(5)	1.4(2)	30.5(5)	31(1)	20(5)	6.0

⁺ Intensitätsverhältnis (Platz 1 / Platz 2) = 1/2

⁺⁺ Platz 1: Anpassung unter Annahme $H_{\parallel}^{\parallel} q$ ($\theta=0$) ergibt: $0.24(1) \text{ mm/s}$ } Winkel θ (Platz 1) = $34(2)^\circ$
 Messung der Quadrupolaufspaltung bei $T = 77 \text{ K}$: $0.45(1) \text{ mm/s}$

Platz 2: Anpassung für $T = 4.2 \text{ K}$ unter Annahme mehrerer Winkel θ

[†] Anpassung unter Annahme $\theta = 80(5)^\circ$. Quadrupolaufspaltung bei $T = 77 \text{ K}$: $0.65(5) \text{ mm/s}$

TABELLE 6		MÖSSBAUEREFFEKT (^{151}Eu (O : Sm_2O_3)) ¹						MAGNETISIERUNG ¹	
	Gitter-Struktur	H [kOe] 4,2 K	$\frac{e^2 q Q}{4}$ [mm/s]	IS [mm/s]	γ [mm/s]	T_c [K]	T_{PEAK} [K]	χ_p [K]	n [μ_B] (50 kOe, 4,2 K)
$\text{Eu}_{1,15}\text{Si}$	CrB^3	-210 (10)	-0.5 (3)	-10.8 (2)	3.2	63 (5)	28, 55	55 (5) 90 ³	6.5
$\text{EuSi}_{1,2}$	?	-165 (20)	-	-10.5 (5)	-	115 (5)	28, 105	100 (10)	2.7
EuSi_2	ThSi_2^4	-320 (10) -286 ² (10)	0.8 (2)	-10.8 (2) -10.6 ² (3)	3.0	<77	28, [55]	35 (5)	1.8
$\text{Eu}_{1,15}\text{Ge}$	CrB^3	-231 (8)	-0.6 (3)	-11.3 (3)	3.2	38 (1)	39 (1)	40 (5) 51 ³	6.1
EuGe_2	EuGe_2^5	-256 (10) -229 ² (10)	0.8 (2)	-12.0 (3) -11.5 ² (2)	3.0	<77	42 (1)	-10 (5)	1.6

¹ Siehe auch Abb. 16 und 17; ² [ShM69]; ³ [MeF67]; ⁴ [FeB59]; ⁵ [Gla65].

ABBILDUNGEN

1. $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$: Gitterkonstante a_0 in Abhängigkeit von x .
2. $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$: Curiekonstante C_{Mol} in Abhängigkeit von x .
3. $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$: Néeltemperatur T_N und paramagnetische Curietemperatur θ_p in Abhängigkeit von x .
4. EuSn_3 : Mößbauerspektren von ^{151}Eu und ^{119}Sn bei $T = 4.2 \text{ K}$.
5. EuSn_3 : Zusammenhang zwischen Spinstruktur und Hyperfeinfeldern am ^{119}Sn .
6. EuSn_3 : Mößbauerspektren von ^{151}Eu und ^{119}Sn bei $T = 21 \text{ K}$, 29 K und 35 K .
7. EuSn_3 : Temperaturabhängigkeit der Hyperfein-
felder am ^{151}Eu und ^{119}Sn .
8. EuSn_3 : Mößbauereffektmessungen im Bereich der
Ordnungstemperatur $T_N = 38.5(5) \text{ K}$.
 - a. $\Gamma(T)$ am ^{119}Sn bei Anpassung mit konstanter Quadrupolaufspaltung
 $(\frac{1}{4}e^2qQ = 0.45 \text{ mm/s})$.
 - b. $\Gamma(T)$ am ^{151}Eu bei Anpassung mit einzelnen Lorentzlinien.
 - c. $H_{\text{eff}}(T)$ am ^{151}Eu bei Anpassung mit magnetisch aufgespaltenem Spektrum plus Einzellinie.
 - d. Anteil der Einzellinie ($\rightarrow$ paramagnetischer Anteil) an der Gesamtintensität des Mößbauerspektrums am ^{151}Eu .
9. $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$: Hyperfein-
felder und Isomerieverschiebungen am ^{151}Eu in Abhängigkeit von x .

10. $\text{Eu}_{.05}\text{Yb}_{.95}\text{Sn}_3$: Mößbauerspektren am ^{151}Eu bei $T = 4.2 \text{ K}$ 100 mK und 10 - 15 mK. Die Asymmetrie der Linienintensitäten der magnetisch aufgespaltenen Spektren ist auf die unterschiedliche Besetzungszahl der Grundzustandsniveaus bei tiefsten Temperaturen ($kT \approx \mu\text{H}$) zurückzuführen. Die zusätzliche Linie bei $v \approx 0 \text{ mm/s}$ wird durch eine Eu^{3+} -Verunreinigung verursacht.
11. $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$: Mößbauerspektren am ^{119}Sn bei $T = 4.2 \text{ K}$ für $x = 25, 50, 75$ und 100%.
12. $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$: Hyperfeinfeld am ^{119}Sn (Platz I) in Abhängigkeit von x .
13. $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Sn}_3$: Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung am ^{119}Sn bei $T = 77 \text{ K}$ in Abhängigkeit von x .
14. $\text{Eu}-(\text{Si},\text{Ge},\text{Sn})$: Elementarzelle und Gitterkonstanten (CrB-Typ).
15. Eu-Si : Mößbauerspektren am ^{151}Eu bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 77 \text{ K}$.
16. Eu-Si : Magnetisierungsmessungen.
17. Eu-Ge : Mößbauerspektren am ^{151}Eu bei $T = 4.2 \text{ K}$ und Magnetisierungsmessungen.
18. EuSn : Mößbauerspektren am ^{151}Eu und ^{119}Sn bei $T = 4.2 \text{ K}$ und Magnetisierungsmessungen.
19. EuSn : Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder am ^{151}Eu und ^{119}Sn .
20. EuSi : Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder am ^{151}Eu der in einer getemperten

Probe enthaltenen 2 Phasen: EuSi (CrB-Struktur) und $\text{EuSi}_{1.2}$ (unbekannte Struktur).

21. EuSn_3 : RKKY-Summen für den Eu- und Sn-Platz in Abhängigkeit vom Fermiwellenvektor bzw. der Anzahl der Leitungselektronen pro Atom.
22. EuSn_3 : Modifizierte RKKY($\times$)-Summen für den Eu- und Sn-Platz in Abhängigkeit vom Fermiwellenvektor.
23. Zusammenhang der Hyperfeinfelder und Isomerieverschiebungen am ^{151}Eu . Ergebnisse von Messungen bei $T = 4.2 \text{ K}$.
24. Zusammenhang der Hyperfeinfelder am ^{151}Eu und der paramagnetischen Curietemperaturen θ_p .

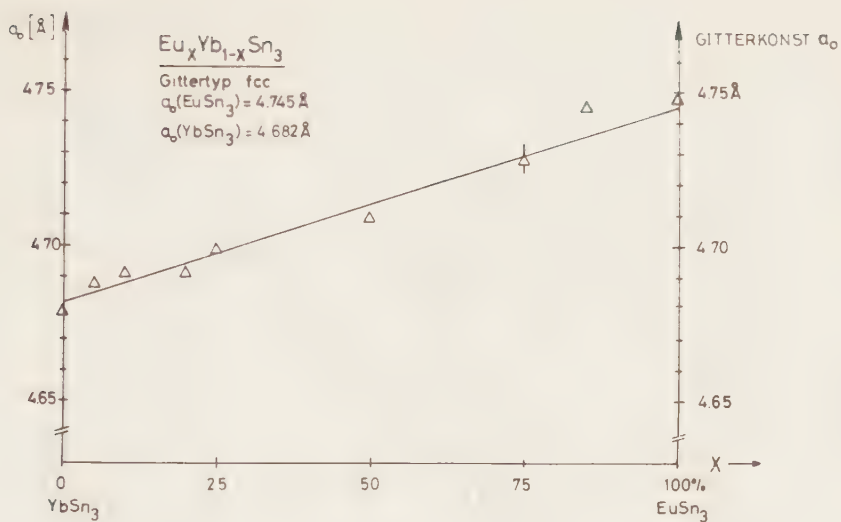


Abb. 1

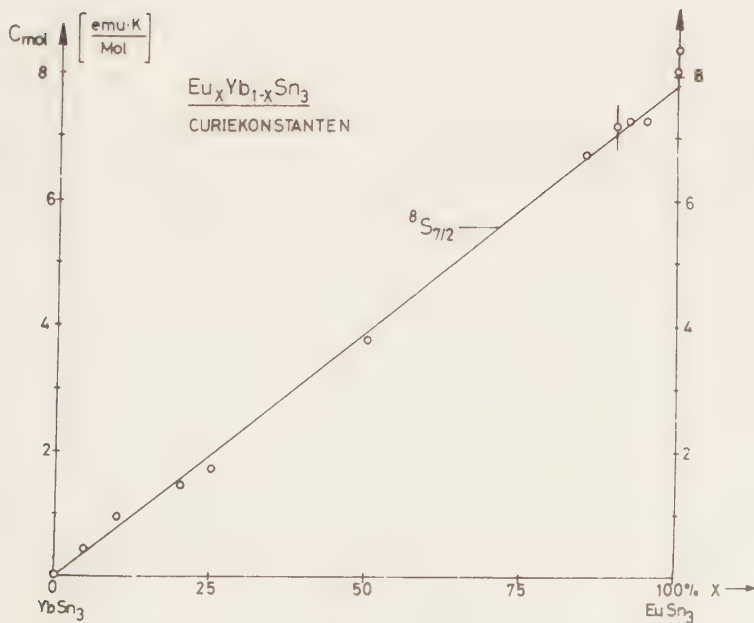


Abb. 2

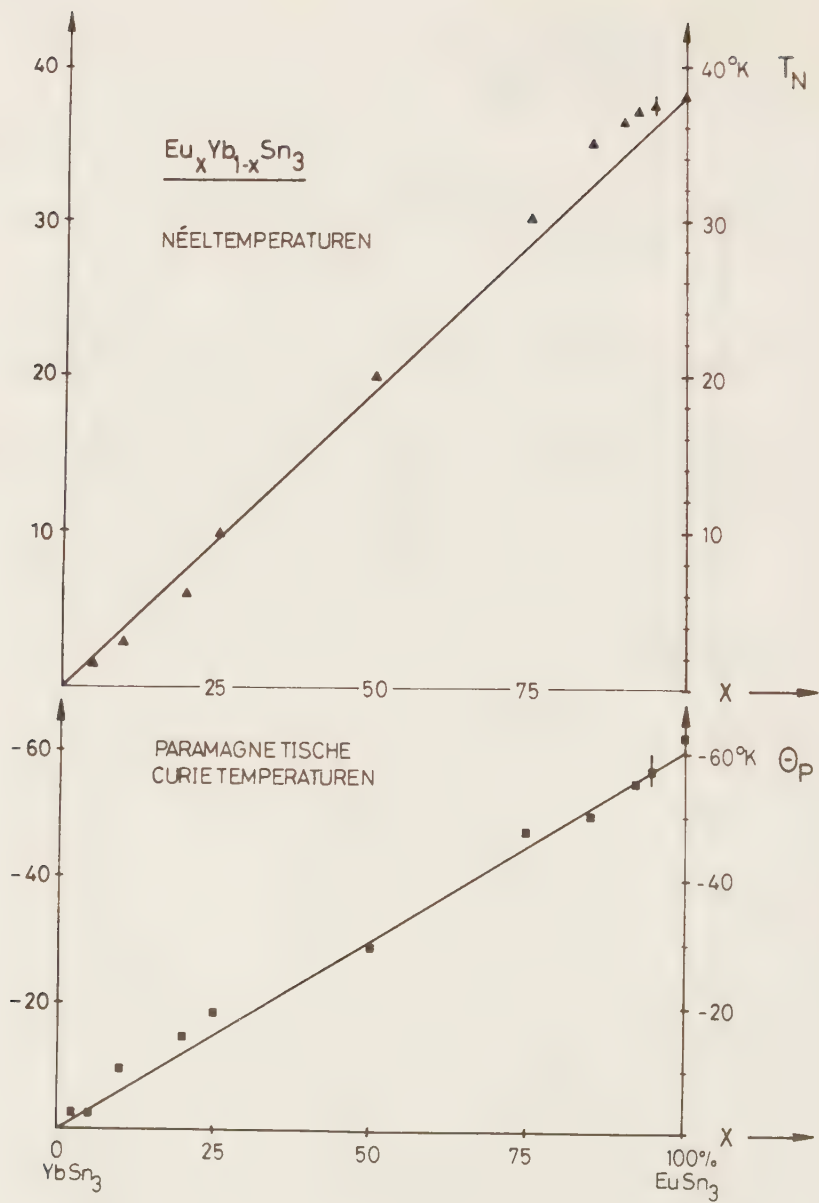


Abb.3

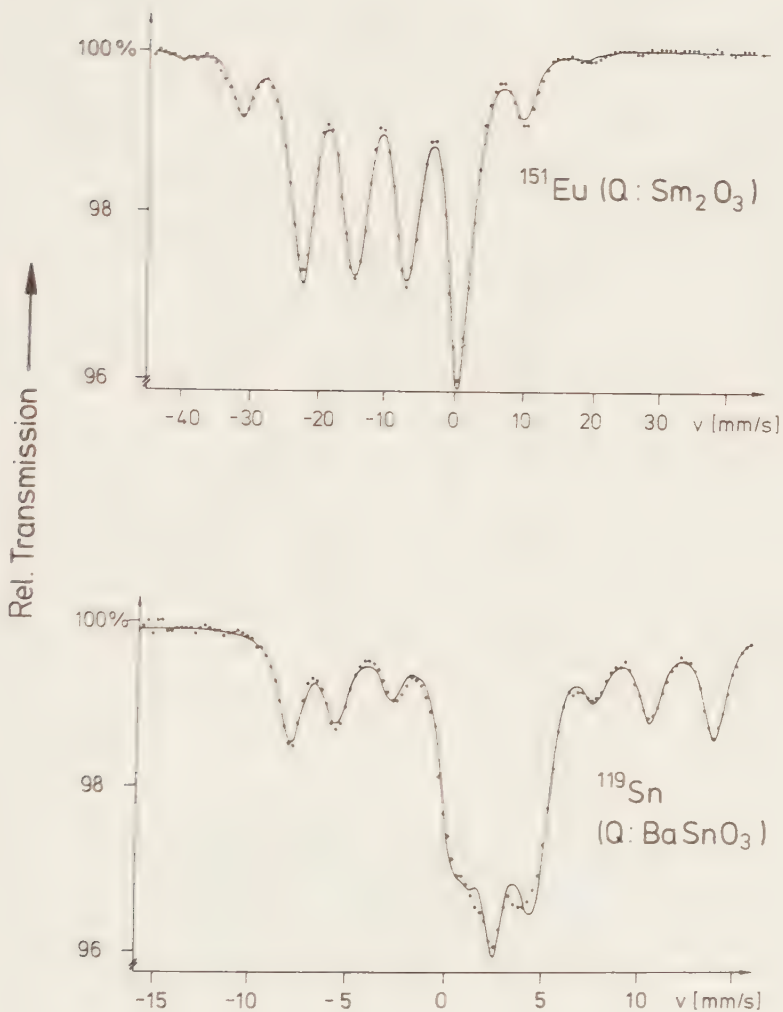


Abb. 4

EuSn_3 (QUADERECKEN: Eu, FLÄCHENMITTEN: Sn)

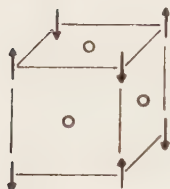


Abb. 5a

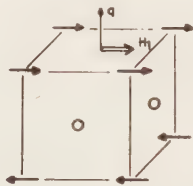


Abb. 5b



Abb. 5c

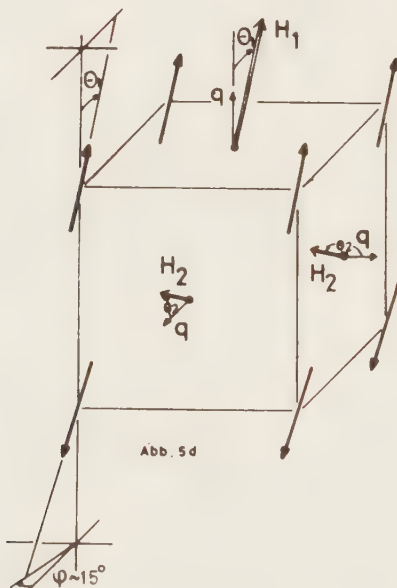


Abb. 5d

	Abb. 5a	Abb. 5b	Abb. 5c	Abb. 5d
Hyperfeinfeld am Sn-Platz	$H_1 = 0$ $H_2 = 0$	$H_1 \neq 0$ $H_2 = 0$	$H_1 \neq 0$ $H_2 = 0$	$H_1 \neq 0$ (groß) $H_2 \neq 0$ (klein)
Winkel $\theta(H, q)$		$\theta_1 = 90^\circ$	$\theta_1 = 0^\circ$	$\theta_1 = 34^\circ$ $0^\circ \sim \theta_2 \sim 180^\circ$

Abb. 5a-d

^{151}Eu (Q: Sm_2O_3)

^{119}Sn (Q: BaSnO_3)

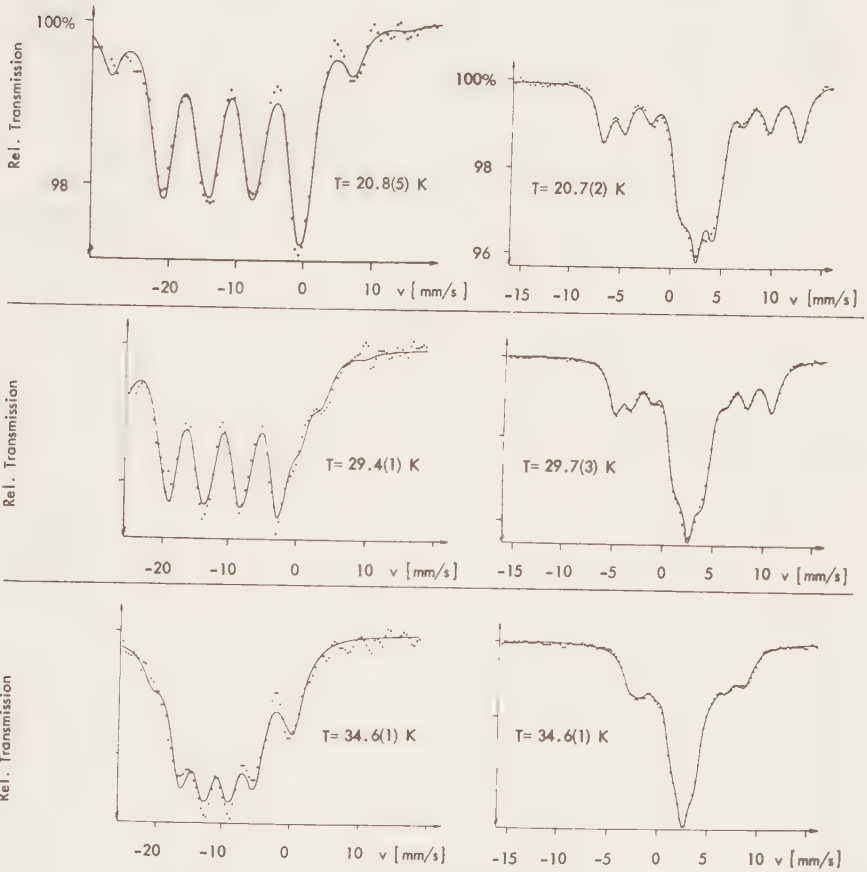


Abb.6

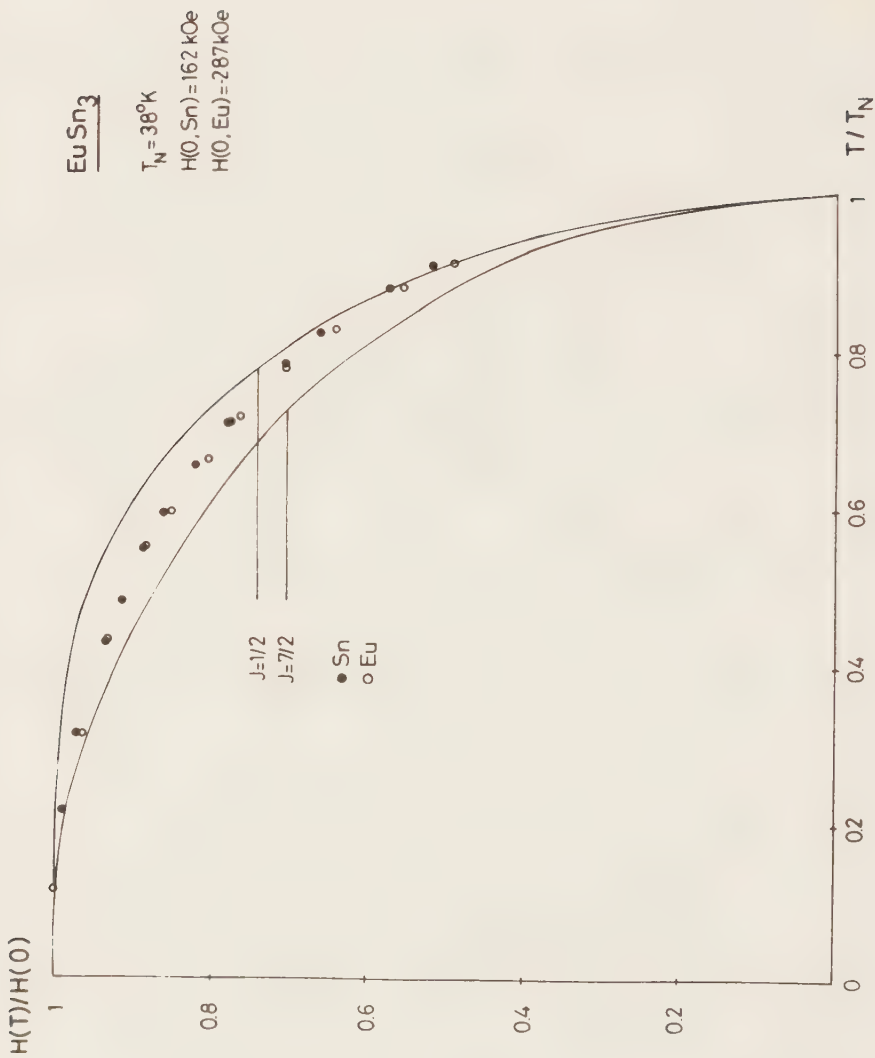


Abb 7

EuSn₃

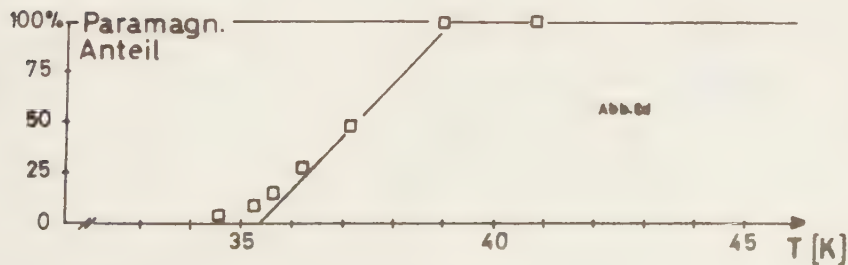
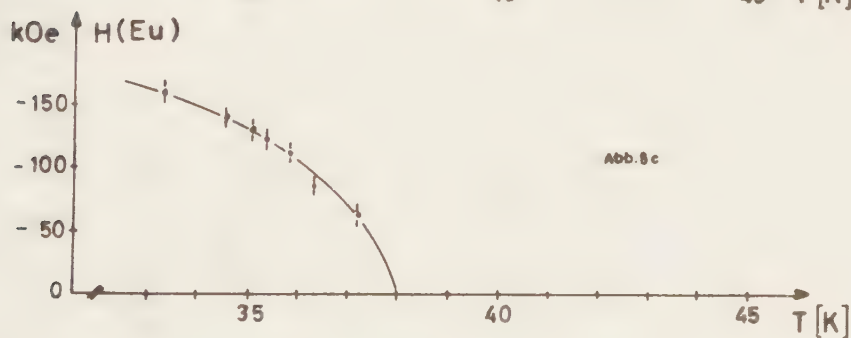
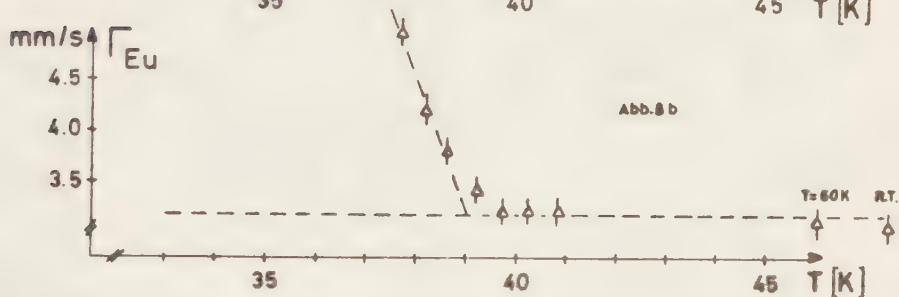
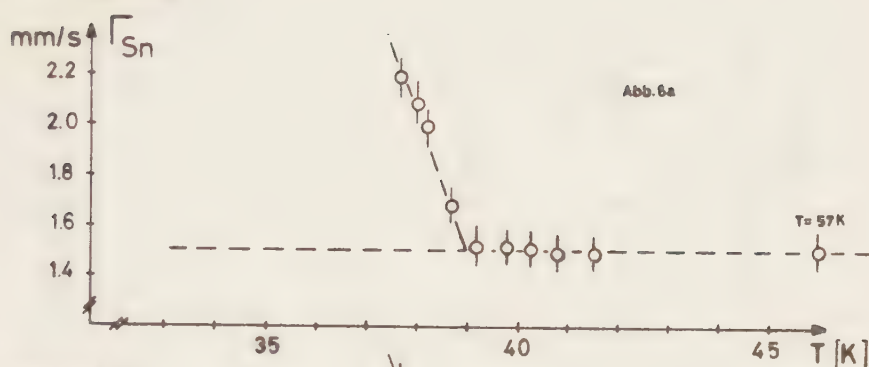


Abb. 8a-d

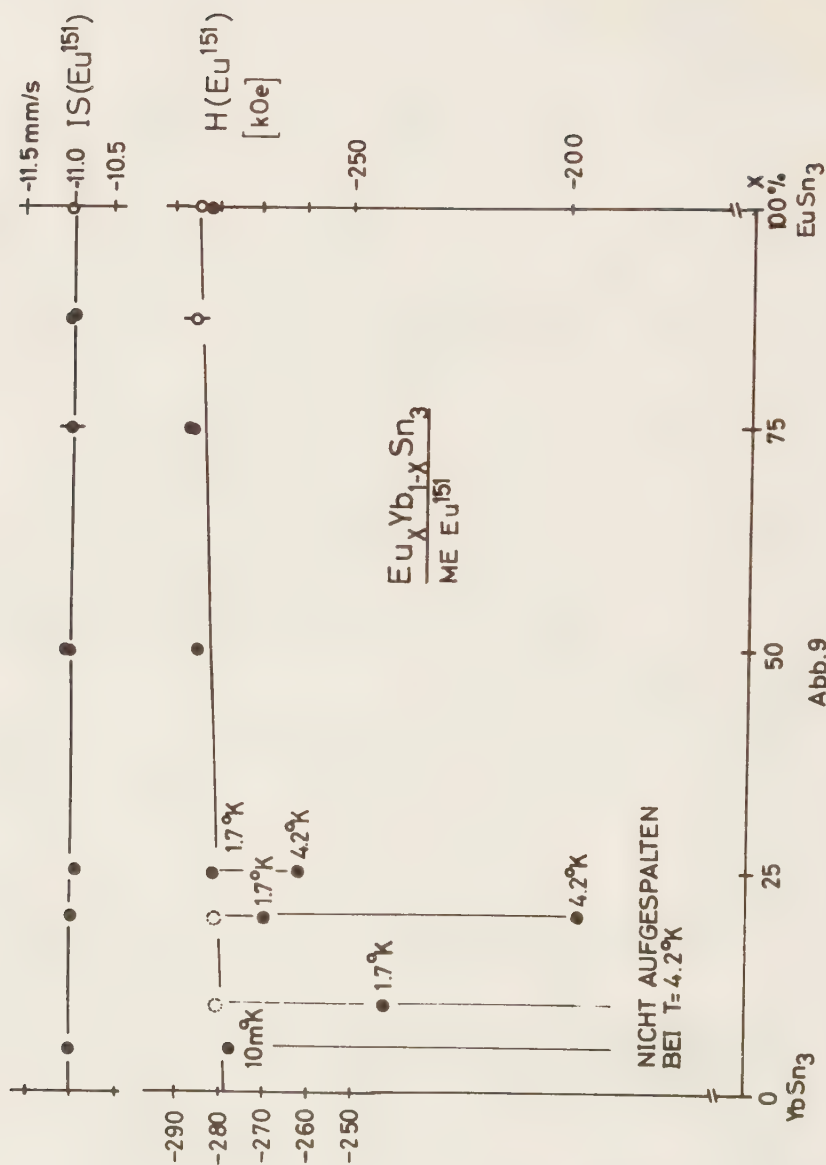
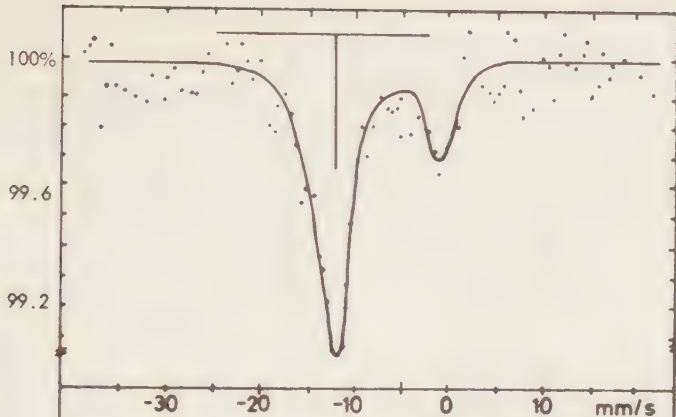


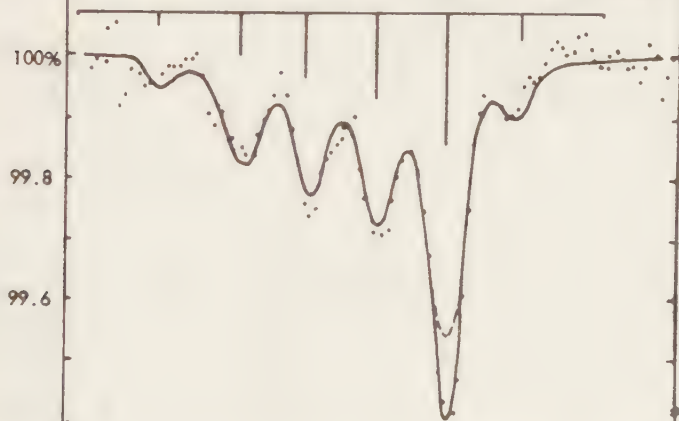
Abb. 9

$\text{Eu}_{.05}\text{Yb}_{.95}\text{Sn}_3$
 $^{151}\text{Eu} (\text{Q: Sm}_2\text{O}_3)$

$T = 4.2 \text{ K}$



$T = 100(10) \text{ mK}$



$T = 10\text{--}15 \text{ mK}$

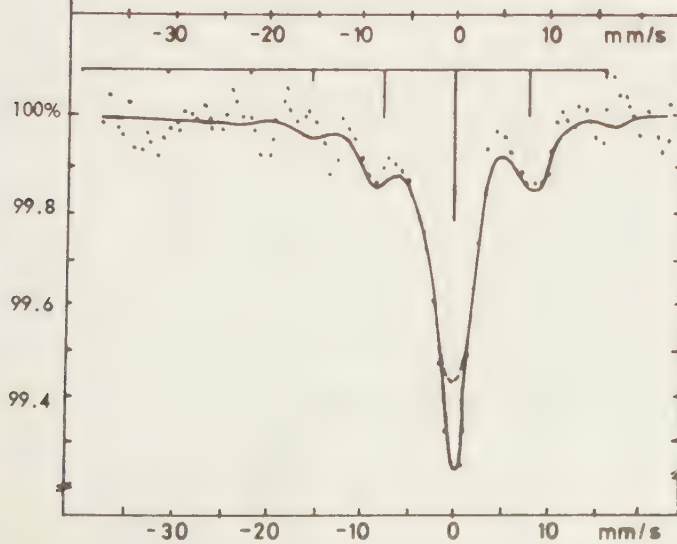


Abb.10

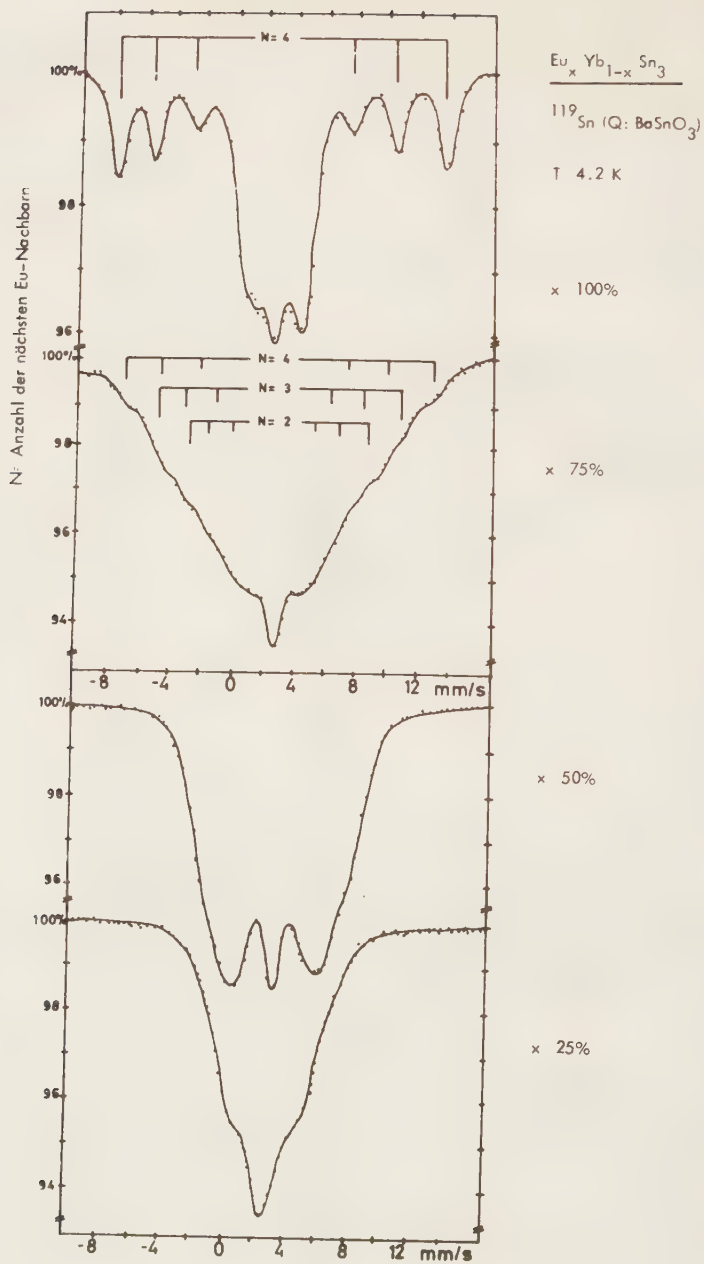


Abb.11

$E_{Yb_{1-x}Sn_x}$

^{119}mSn (α : $BaSnO_3$)

N = Anzahl der nächsten Eu-Nachbarn

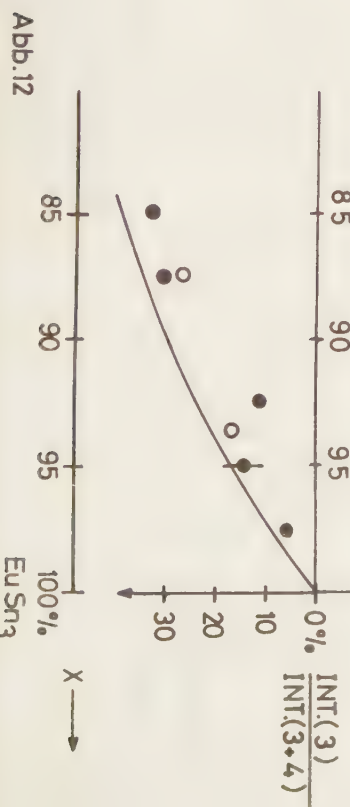
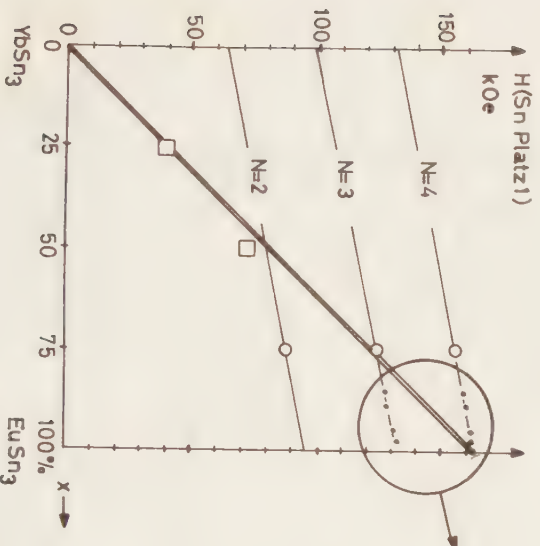
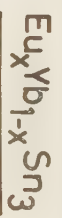


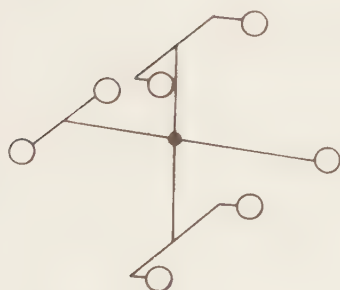
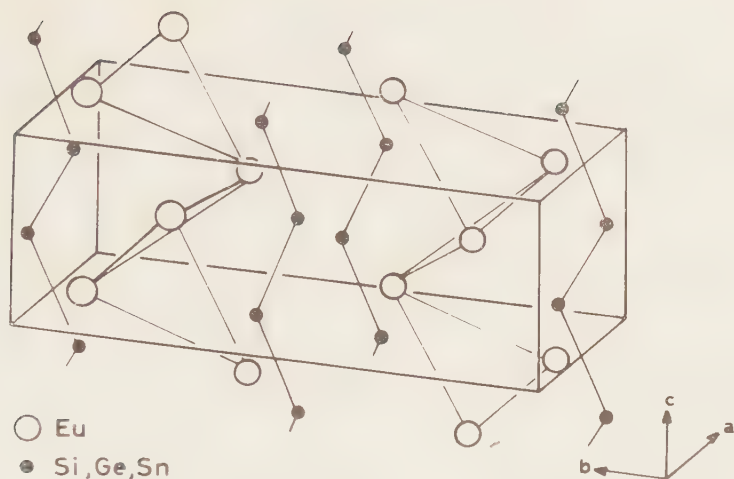
Abb. 12



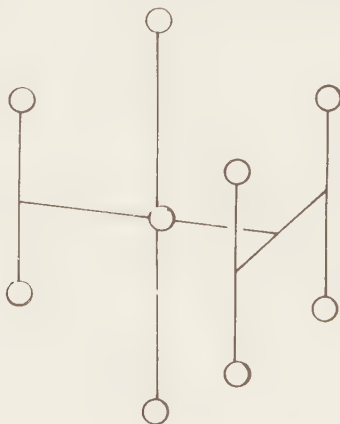
$T = 77 \text{ K}$



Abb. 13



Aufpunkt: Si, Ge oder Sn
Nächste Nachbarn: Eu



Aufpunkt: Eu
Nächste Nachbarn: Eu

Gitterkonstanten:

	EuSi	EuGe	EuSn
$a_o \text{ \AA}$	4.694	4.715	4.976
$b_o \text{ \AA}$	11.14	11.26	11.90
$c_o \text{ \AA}$	3.981	4.101	4.456

Abb.14

Magnetisierungsmessungen

$\sigma(H)$ in μ_B $T=4.2\text{ K}$ H in kOe

$\sigma(T)$ in emu/Mol $H=0.5\text{ kOe}$ T in K

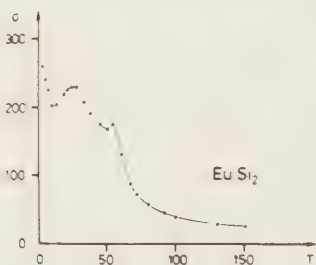
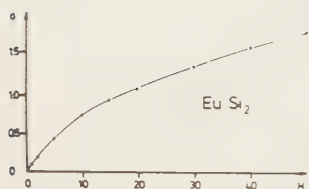
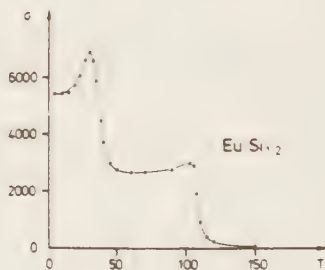
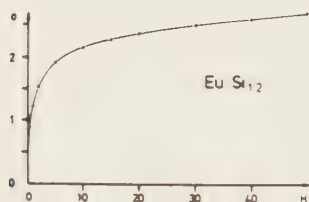
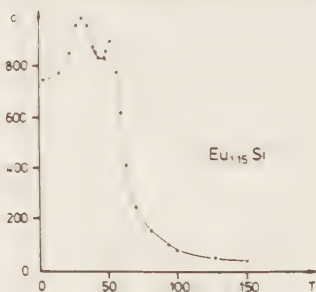
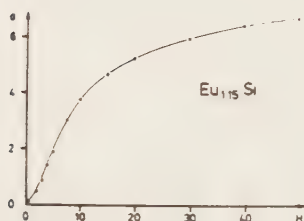
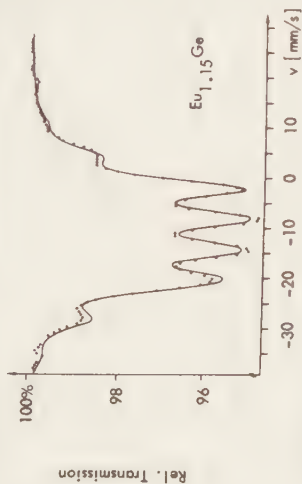


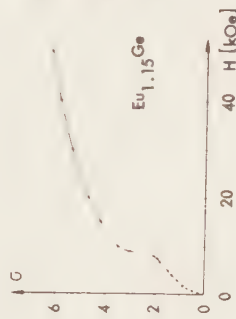
Abb 16

Mößbauereffektmessungen
 ^{151}Eu (Q: Sm_2O_3)



$\sigma(H)$ in μ_B

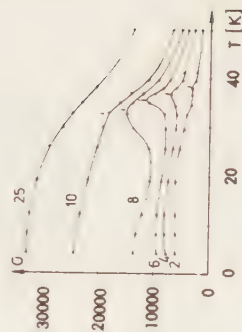
$T = 4.2 \text{ K}$



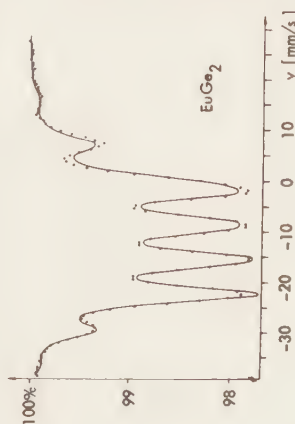
Magnetisierungsmessungen

$\sigma(T)$ in emu/Mol

H in kOe als Parameter



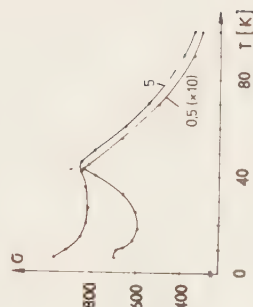
Rel. Transmission

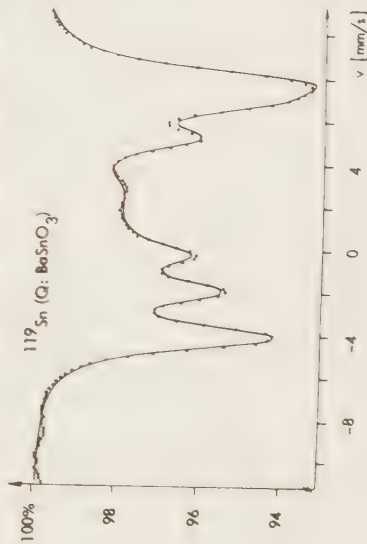
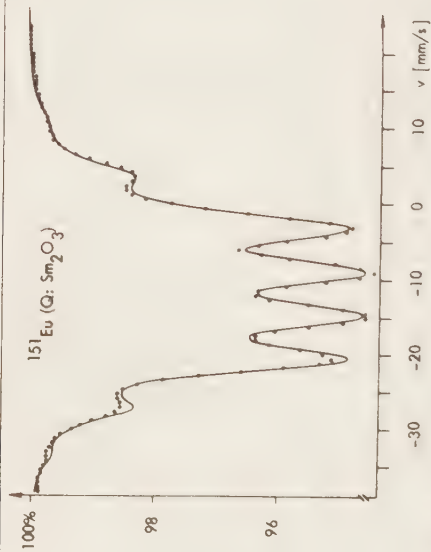


σ

EuGe_2

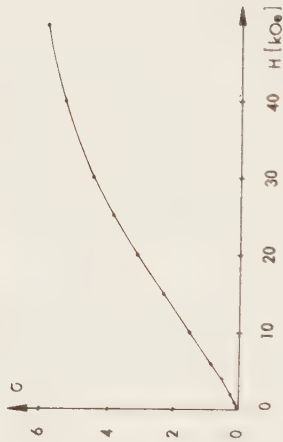
$H \text{ [kOe]}$



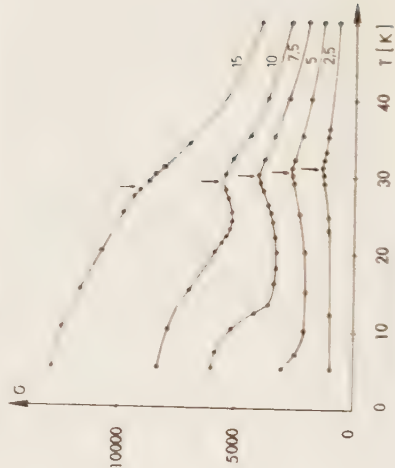


$T = 4.2 \text{ K}$

$G \text{ (H) in } \mu_B$



$G \text{ (T) in emu/Mol}$ $H \text{ in kOe als Parameter}$





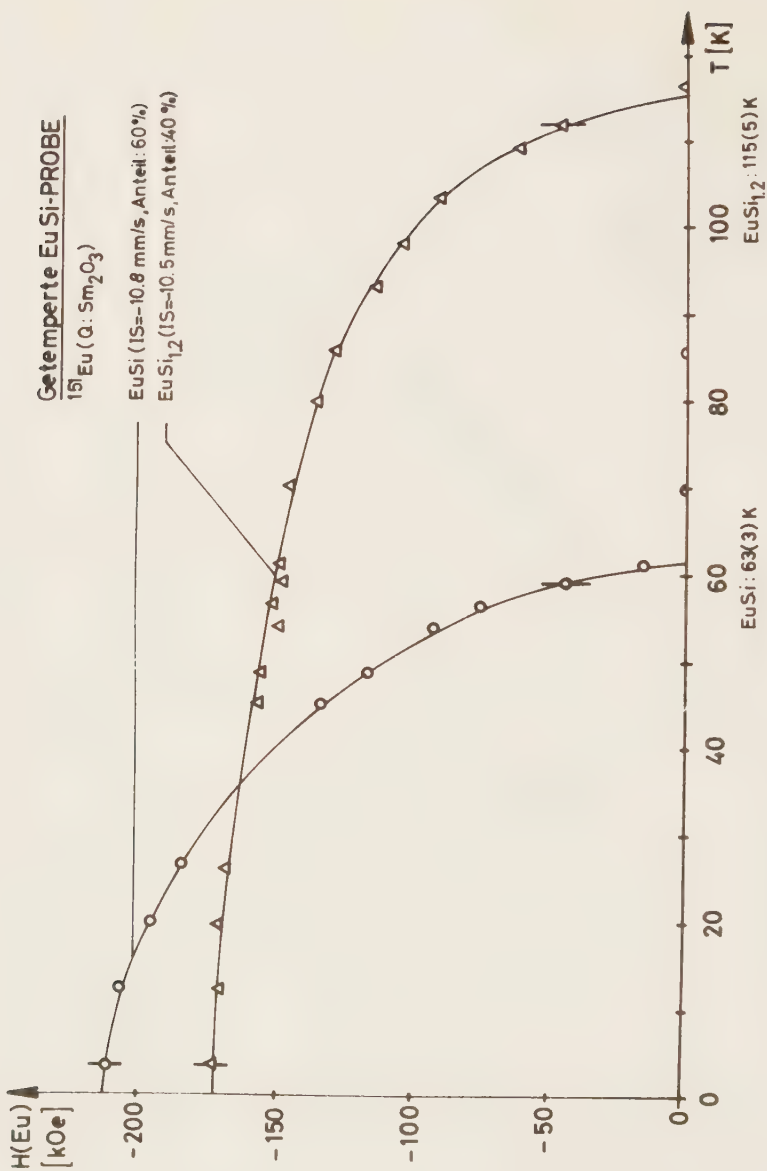
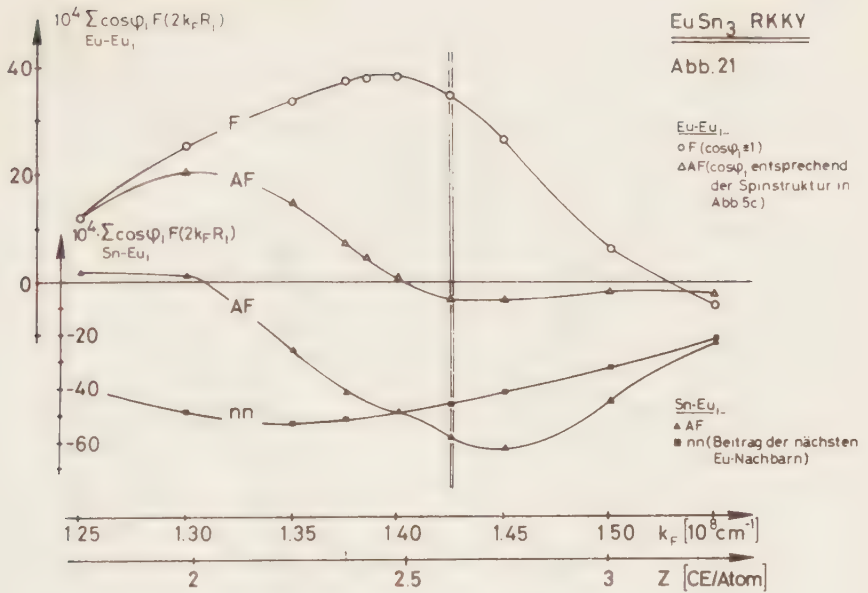


Abb. 20

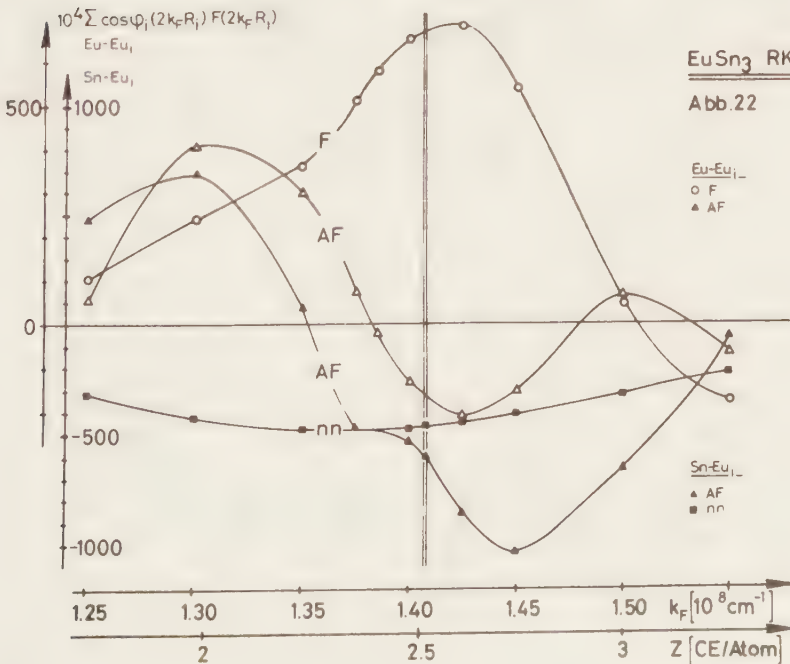
EuSn₃ RKKY

Abb. 21



EuSn₃ RKKY *

Abb. 22



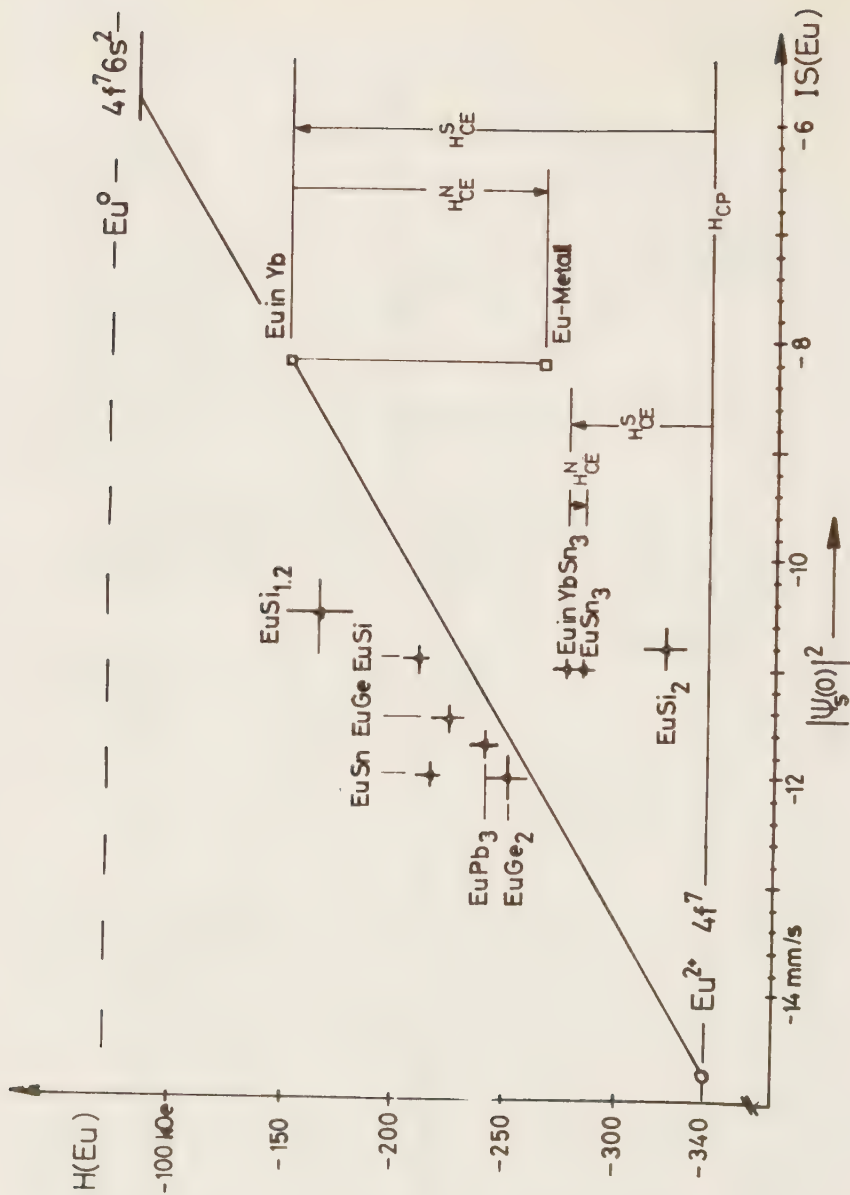


Abb. 23

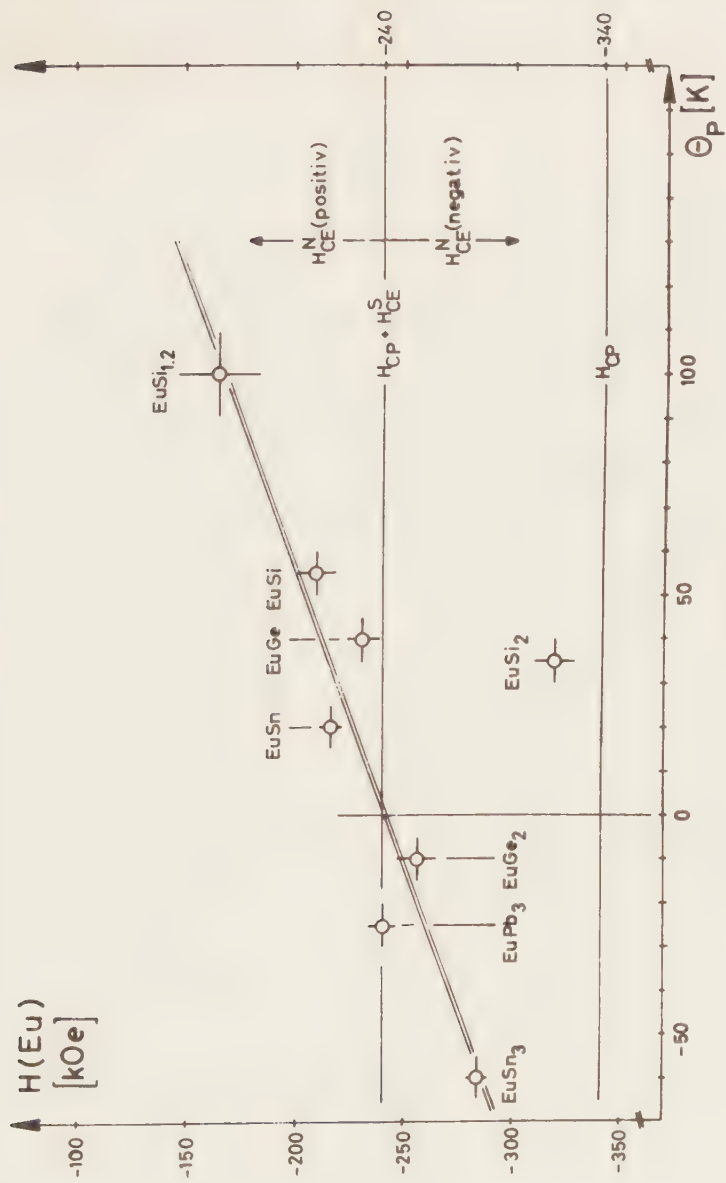


Abb. 24

LEBENS LAUF

Am 17.4.43 wurde ich als zweites Kind des Bauingenieurs Dipl.-Ing Edwin Loewenhaupt und seiner Ehefrau Ruth, geb. Peschko, in Berlin-Wilmersdorf geboren. Die Volksschule besuchte ich von 1949 bis 1953 in Scharnebeck bei Lüneburg und in Mainz-Weisenau. Die Schulausbildung schloß ich 1962 mit der Reifeprüfung am Gymnasium am Kurfürstlichen Schloß in Mainz ab und verbrachte danach 6 Monate als Werkstudent bei der Firma Loftus Engin. Corp. in Pittsburgh, USA. Im WS 62/63 begann ich das Studium an der Fakultät für Bauingenieurwesen der TH Darmstadt, wo ich im SS 63 jedoch zur Fakultät für Mathematik und Physik überwechselte. Das Studium der Physik schloß ich mit der Diplomarbeit "Elastische Elektronenstreuung am ^{27}Al bei 59.5 MeV" und der Hauptprüfung am 12.7.68 ab. Die Diplomarbeit fertigte ich bei Herrn Prof. Dr. Brix am Institut für Technische Kernphysik an. Ab Herbst 1968 war ich zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter, ab 1.12.70 als wiss.Ass. am IV. Physikalischen Institut im Fachbereich 20 der Freien Universität Berlin tätig.

Am 23.5.69 heiratete ich die med.-techn. Assistentin Fräulein Jutta Neumann.

